ZUR KENNTNIS
DES
PROTOCATECHUALDEHYDS
INSBESONDERE SEINER
KOHLENSÄUREDERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT AM 13. FEBRUAR 1909

VON

KONRAD SCHÜBEL

AUS

STADTSTEINACH

(OBERFRANKEN.)

ACAD. LUDOV. BAT. BIBL.

WÜRZBURG.

BUCHDRUCKEREI FRANZ STAUDENRAUS

1909.

Referent:
Herr Professor Dr. Manchot.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Privatdozenten Dr. Hermann Pauly im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg in der Zeit vom Oktober 1906 bis November 1908 ausgeführt.

Gerne erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Dr. H. Pauly

für die mir während der Ausführung vorliegender Arbeit erteilten Ratschläge und Unterstützungen, sowie für das mir stets in so reichem Masse bezeugte Wohlwollen herzlichst zu danken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507206_0091

Theoretischer Teil.

Es gibt bekanntlich eine Reihe von Verbindungen, die in Kombination mit dem Benzolkern ein nicht benzolartiges Atomsystem aufweisen. Zur Darstellung derartiger Verbindungen sind solche Benzolderivate besonders geeignet, die an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen des Kernes Substituenten tragen. Man hat die Beobachtung gemacht, dass in Orthostellung leichter Ringschluss bewerkstelligt werden kann als in Meta- und Parastellung. Dabei ist es ganz gleichgültig, was für Atome mit dem Benzolkern verknüpft sind: ob es Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder eine Kombination je zweier dieser Atome ist. Hat man etwa zwei Sauerstoffatome, wie im Brenzkatechin, das uns hier besonders interessiert, so kann die Brenzkatechingruppe durch Alkylenreste oder Säurereste ringförmig geschlossen werden. So kennt man zum Beispiel einen Methylenäther des Brenzkatechins und einen Aethylenäther, die durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Methylenjodid beziehungsweise Aethylenbromid entstehen:

$$C_6H_4\begin{cases}[1]\text{-ONa}\\[2]\text{-ONa}\end{cases}\begin{cases}\xrightarrow{J\text{-}CH_2\text{-}J} C_6H_4\begin{cases}[1]\text{-O}\\[2]\text{-O}\end{cases}\!\!>CH_2 & \text{Brenzkatechin-methylenäther.}\\[2ex] \xrightarrow{Br\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}Br} C_6H_4\begin{cases}[1]\text{-O-}CH_2\\[2]\text{-O-}CH_2\end{cases} & \text{Brenzkatechin-aethylenäther.}\end{cases}$$

Ebenso lassen sich mit Säureresten ringförmige Ester bilden, wie der Schwefligsäureester mit Sulfurylchlorid, das

Brenzkatechinchlorphosphin mit Phosphortrichlorid, das Brenzkatechinoxychlorphosphin mit Phosphoroxychlorid, u. s. w.

$$C_6H_4\begin{cases}[1]\text{-ONa}\\[2]\text{-ONa}\end{cases}\Bigg\{\begin{array}{ll}\xrightarrow{SOCl_2} & C_6H_4\begin{cases}[1]\ O\\[2]\ O\end{cases}\!\!>SO \quad \text{Brenzkatechinsulfit}\\ \xrightarrow{PCl_3} & C_6H_4\begin{cases}[1]\ O\\[2]\ O\end{cases}\!\!>PCl \quad \text{Brenzkatechinchlorphosphin}\\ \xrightarrow{POCl_3} & C_6H_4\begin{cases}[1]\ O\\[2]\ O\end{cases}\!\!>POCl \quad \text{Brenzkatechinoxychlorphosphin}\end{array}$$

Bender[1]) fand, dass man den cyclischen Kohlensäureester des Brenzkatechins durch Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf das Kaliumsalz des Diphenols und nachfolgende Destillation erhalten kann. Er erklärt diesen Prozess folgendermassen:

$$C_6H_4(OK)_2 + 2\,Cl.COOC_2H_5 = 2\,KCl + (C_2H_5O)_2CO + C_6H_4CO_3$$

indem er also annimmt, dass nebenher neutraler Kohlensäureester entsteht.

Einhorn[2]), der diesen Kohlensäureester durch Einwirkung von Phosgen auf das Di-Kaliumsalz des Brenzkatechins

$$C_6H_4\begin{cases}[1]\text{-O-K}\\[2]\text{-O-K}\end{cases}\xrightarrow[\text{Phosgen}]{Cl_2CO} C_6H_4\begin{cases}[1]\text{-O}\\[2]\text{-O}\end{cases}\!\!>C:O$$

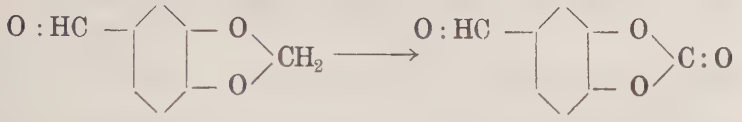
darstellte, hat den cyclischen Kohlensäureester und verwandte Verbindungen eingehend untersucht. Er hat an den Kohlensäureestern der Dioxybenzole von neuem die Frage, in welcher Weise die Ringbildung von der relativen Stellung der beiden Phenolgruppen im Benzolkern abhängig ist, studiert. Im Gegensatz zum Brenzkatechin fand er, dass das Resorcin und Hydrochinon keine monomolekularen Kohlensäureester mit Phosgen bilden. Es entstehen immer, da die beiden Phenolgruppen weiter von einander

---

[1]) Berichte der deutsch. Chem. Ges. XIII., 697 [1880].

[2]) Liebig's Annalen d. Chemie **300**, 135 [1898].

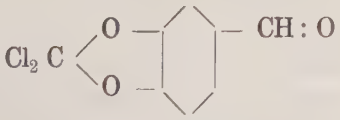
entfernt sind, polymere Verbindungen, die sich nur sehr schwer rein erhalten und nicht unzersetzt destillieren lassen. Kohlensäureester von Derivaten des Brenzkatechins waren bisher unbekannt mit Ausnahme des kürzlich von Pauly[1]) beschriebenen cyclischen Kohlensäureesters vom Protocatechualdehyd. Dieses cyclische Carbonat kann man auf einem bisher nicht benutzten Wege aus dem ringförmigen Methylenäther des Protocatechualdehyds, dem Piperonal,



Piperonal — Cyclischer Kohlensäureester des Protocatechualdehyds.

gewinnen.

Das Prinzip besteht darin, die Wasserstoffatome des Aetherkohlenstoffatomes durch Sauerstoff zu ersetzen. Somit wird der in dem Ausgangsmaterial vorhandene Methylenkohlenstoff für die Darstellung benützt, ohne dass man etwa Phosgen oder Chlorkohlensäureester zu Hilfe nimmt. Die Methode verwendet eine Verbindung, die Fittig und Remsen[2]) bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Piperonal, das Produkt der oxydativen Spaltung der Piperinsäure mit Kaliumpermanganat, und nachherigen Behandlung mit Wasser erhalten haben, das sogenannte Dichlorpiperonal. Demselben schreiben sie die Formel zu:



Wenn die von Fittig und Remsen[3]) für das Dichlorpiperonal aufgestellte Strukturformel richtig ist, so erfolgt die Einwirkung von Phosphorpentachlorid in der

[1]) Berichte d. deutschen Chem. Ges. XXXX, 3096 [1907].
[2]) Liebig's Annalen d. Chemie **159**, 144 [1871].
[3]) Liebig's Annalen d. Chemie **159**, 157. [1871]

Weise, dass zunächst in der Kälte ein Molekül auf die im Piperonal enthaltene Aldehydgruppe einwirkt, wobei das Sauerstoffatom durch Chlor ersetzt wird, dass dann ferner ein weiteres Molekül Phosphorpentachlorid bei 108° die in der Methylengruppe enthaltenen Wasserstoffatome durch Chlor substituiert. Das so erhaltene Dichlorpiperonaldichlorid setzt sich mit kaltem Wasser zu Dichlorpiperonal um, welch' letzteres mit heissem Wasser in Chlorwasserstoff, Kohlendioxyd und Protocatechualaldehyd zerfällt.

$$CH_2{<}\overset{O}{\underset{O}{>}}C_6H_3 - CH:O \xrightarrow[\text{kalt}]{P\,Cl_5} H_2C{<}O{>}C_6H_3 - CH:Cl_2 \xrightarrow[\text{bei } 108^0]{P\,Cl_5}$$

$$Cl_2:C{<}\overset{O}{\underset{O}{>}}C_6H_3 - CH:Cl_2 \xrightarrow[\text{kalt}]{H_2O} Cl_2:C{<}\overset{O}{\underset{O}{>}}C_6H_3 - CH:O \xrightarrow[\text{heiss}]{H_2O}$$

$$\begin{matrix} H\,Cl \\ H\,Cl \end{matrix}; O_2\ C; \begin{matrix} H\text{-}O \\ H\text{-}O \end{matrix}{>}C_6H_3 - CH:O$$

Die beiden Autoren konnten jedoch das Dichlorpiperonal nicht in reinem Zustande isolieren. Dies gelang erst, nachdem durch sorgfältiges Auswaschen mit Wasser die Phosphorverbindungen entfernt waren und das Rohprodukt in Chloroformlösung sorgfältig mit Chlorcalcium getrocknet und unter vermindertem Druck destilliert worden war.

In diesem Dichlorpiperonal für das Fittig und Remsen also die unbewiesene Formel

$$O:HC - C_6H_3{<}\overset{O}{\underset{O}{>}}C{<}\overset{Cl}{\underset{Cl}{}}$$

angenommen haben, kann man nun durch Behandlung mit schmelzender Oxalsäure, wasserfreier Ameisensäure, Bernsteinsäure oder konzentrierter Schwefelsäure die Gruppe

$$\begin{matrix} -O \\ -O \end{matrix}{>}C{<}\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} \text{ in } \begin{matrix} -O \\ -O \end{matrix}{>}C:O$$

umwandeln, also die beiden Chloratome durch ein Sauerstoffatom ersetzen und auf diese Weise den oben besprochenen ringförmigen Kohlensäureester gewinnen. Damit

ist der bekannte Prozess Piperonal durch Chlorierung und nachfolgende Behandlung mit Wasser in Protocatechualdehyd überzuführen um eine Zwischenstufe bereichert worden, da beim Zerfall des Dichlorpiperonals in Chlorwasserstoff, Kohlensäure und Protocatechualdehyd zwei Moleküle Wasser beteiligt sind, während man sich vorstellen kann, dass das cyclische Carbonat, um aus Dichlorpiperonal zu entstehen, nur eines Moleküls bedarf.

$$Cl_2 : C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3 - CH : O + H_2O$$
$$= O : C\langle{}^{O}_{O}\rangle C_6H_3 - CH : O + 2\,HCl.$$

Praktisch lässt sich aber Wasser hierfür nicht verwenden, weil die Reaktion gleich bis zu Ende verläuft. Von den erwähnten Mitteln ist für ähnliche Zwecke die Oxalsäure zuerst von R. Anschütz[1]), die konzentrierte Schwefelsäure zuerst von Oppenheim[2]) verwendet worden. R. Anschütz bemerkt, dass man in einem Molekül Oxalsäure ein Mittel habe, genau ein Molekül Wasser zur Wirkung zu bringen, ohne dieses selbst zu benötigen.

Mir war zunächst die Aufgabe zugefallen den Reaktionsmechanismus der Umsetzungen des Dichlorpiperonals mit Oxalsäure, Ameisensäure, Bernsteinsäure und konzentrierter Schwefelsäure quantitativ zu verfolgen und weiterhin die Eigenschaften, die der cyclische Kohlensäureester des Protocatechualdehyds zeigt, genau zu studieren. Ich habe feststellen können, dass die Umsetzung

1. mit wasserfreier Oxalsäure quantitativ im Sinne der Gleichung verläuft:

$$\underset{\text{Dichlorpiperonal}}{C_8H_4O_3Cl_2} + [HCO_2]_2 = \underset{\substack{\text{Protocatechualde-}\\\text{hydcarbonat}}}{C_8H_4O_4} + 2\,HCl + CO_2 + CO$$

also gerade so, wie in den von R. Anschütz beschriebenen Fällen.

---

[1]) Liebig's Annalen d. Chemie **226**, 13 [1884].

[2]) Berichte der deutschen Chem. Ges. II., 212 [1869].

2. mit wasserfreier Ameisensäure nach der Gleichung:

$$C_8H_4O_3Cl_2 + H_2CO_2 = C_8H_4O_4 + 2HCl + CO$$

3. mit Bernsteinsäure im Sinne des Schemas:

$$C_8H_4O_3Cl_2 + [HCO_2CH_2]_2 = C_8H_4O_4 + 2HCl + \underset{\text{Bernsteinsäureanhydrid}}{[CH_2CO]_2O}$$

Es bildet sich also ein Molekül Bernsteinsäureanhydrid nebenher.

4. mit konzentrierter Schwefelsäure:

$$C_8H_4O_3Cl_2 + 2H_2SO_4 = C_8H_4O_3[SO_4H]_2\ (?) + 2HCl.$$

$$C_8H_4O_3[SO_4H]_2\ (?) + H_2O = C_8H_4O_4 + 2H_2SO_4$$

Ich vermute, obwohl ich das auftretende Zwischenprodukt nicht fassen konnte, dass dasselbe die angegebene Zusammensetzung hat.

Wenn man nun die Fittig-Remsen'sche Formel zu Grunde legt, so lassen sich diese Prozesse folgendermassen darstellen:

I. $$O:HC-C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle C\langle{}^{Cl}_{Cl} + (COOH)_2$$

$$= O:HC-C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle C:O + 2HCl + CO + CO_2.$$

II. $$O:HC-C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle C\langle{}^{Cl}_{Cl} + H_2CO_2$$

$$= O:HC-C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle C:O + 2HCl + CO.$$

III. $$O:HC-C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle C\rangle{}^{Cl}_{Cl} + (HCO_2CH_2)_2$$

$$= O:HC-C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle C:O + [CH_2CO]_2O.$$

IV. $$O:HC-C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle C\langle{}^{Cl}_{Cl} + 2H_2SO_4$$

$$= O:HC-C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle C\langle{}^{SO_4H}_{SO_4H}(?) + 2HCl.$$

$$O:HC-C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle C\langle{}^{SO_4H}_{SO_4H}(?) + H_2O$$

$$= O:HC-C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle C:O + 2H_2SO_4.$$

Eine andere Konstitution als Fittig und Remsen schreibt R. Delange[1]) dem Dichlorpiperonal zu. Er nimmt an, dass es in Wirklichkeit die Konstitution eines Dichlormethylbrenzkatechincarbonates besitze:

$$O : C<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3 - CH : Cl_2,$$

da es mit Natriumbisulfit und Phosphorpentachlorid nicht reagiert. Nach seiner Formel würden sich die obigen Umsetzungen folgendermassen darstellen:

I. $$O : C<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3 - CH : Cl_2 + (H\,CO_2)_2$$
$$= O : C<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3 - CH : O + 2\,HCl + CO + CO_2.$$

II. $$O : C<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3 - CH : Cl_2 + H_2\,CO_2$$
$$= O : C<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3 - CH : O + 2\,HCl + CO.$$

III. $$O : C<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3 - CH : Cl_2 + [HCO_2\,CH_2]_2$$
$$= O : C<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3 - CH : O + [CH_2\,CO]_2\,O.$$

IV. $$O : C<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3 - CH : Cl_2 + 2\,H_2\,SO_4$$
$$= O : C<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3 - CH<\begin{matrix}SO_4\,H\\SO_4\,H\end{matrix}(?) + 2\,HCl.$$

$$O : C<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3 - CH<\begin{matrix}SO_4\,H\\SO_4\,H\end{matrix}(?) + H_2\,O$$
$$= O : C<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C_6H_3 - CH : O + 2\,H_2\,SO_4.$$

Eine sichere Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten ist bis heute nicht getroffen worden. Für beide

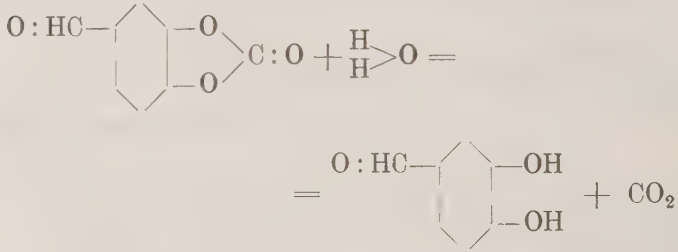
---

[1]) R. Delange Chem. Central Bl. **1907/II,** 589; Chem. Central Bl. 1908/I, 2037. Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 509—12.

Formeln lassen sich Gründe von gleicher Wichtigkeit anführen, auf die ich später noch näher zurückkommen werde.

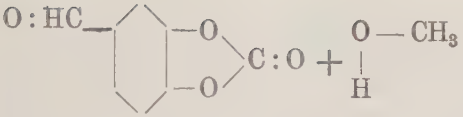
Was nun die Reaktionen des cyclischen Kohlensäureesters vom Protocatechualdehyd angeht, so teile ich dieselben ein in solche, die nur den Kohlensäurerest betreffen und in andere, wobei nur die Aldehydgruppe verändert wird.

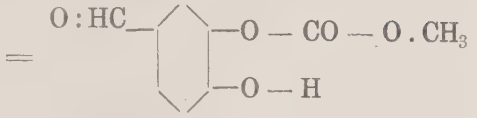
Das Protocatechualdehydcarbonat ist äusserst leicht verseifbar. Schon beim Stehenlassen mit Wasser tritt allmählich Verseifung ein und es ist deshalb nicht zu verwundern, wenn diese Reaktion mit kochendem Wasser schon in wenigen Minuten vor sich geht.

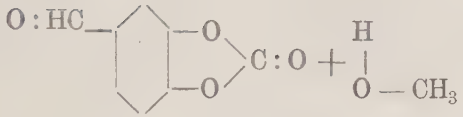


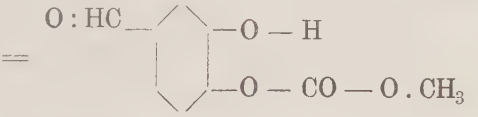
Fast ebenso leicht erfolgt die Aufsprengung des Kohlensäureringes beim Kochen mit Alkohol. Hier wird jedoch die Kohlensäuregruppe nicht ganz abgespalten, sondern sie bleibt auf einer Seite haften, indem sich ein offener Kohlensäurealkylester bildet. Einhorn[1]) hat am Brenzkatechincarbonat auch beobachtet, dass es sich beim Kochen mit Alkoholen leicht zu offenen Kohlensäureestern aufspaltet. Man könnte erwarten, dass sich zwei isomere Ester bilden würden, da es wegen der anwesenden Aldehydgruppe nicht gleichgültig ist, an welchem Phenolrest die Kohlensäuregruppe haften bleibt. In Wirklichkeit entsteht aber nur eine einzige Verbindung und zwar quantitativ, sodass für die Aufspaltung eine der beiden folgenden Gleichungen in Betracht kommt:

[1]) Liebig's Annalen d. Chemie **300,** 135 [1871].

I. 



II. 

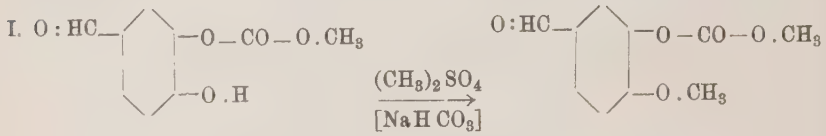


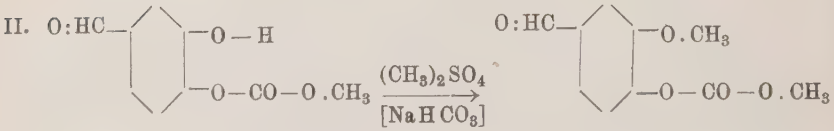
Wie ich sicher feststellen konnte, verläuft der Prozess nach der ersten der beiden möglichen Gleichungen. Es entsteht also ausschliesslich und zwar quantitativ Protocatechualdehydmetamethylkohlensäureester.

Von den Franzosen Gilliard, P. Monnet und Cartier[1]) in Lyon wurde ein Kohlensäuremethylester des Protocatechualdehyds dargestellt, den sie aus dem Natriumsalz des Protocatechualdehyds mit Chlorkohlensäureester erhielten. Sie sprechen diese Verbindung für den Paraester an. Dieser Paraester unterscheidet sich dadurch von einem öligen Nebenprodukt, das sie für den Metaester halten, dass der Paraester sehr gut aus absolutem Alkohol krystallisiert. Ich habe die Versuche nachgeprüft und tatsächlich trotz der beiden nahe zusammenliegenden Schmelzpunkte konstatieren können, dass die Ester von einander verschieden sind, denn der Parakohlensäureester der obigen Autoren krystallisiert sehr leicht und gut, während mein Metakohlensäuremethylester des Protocatechualdehyds immer ölig herauskommt und dann nur sehr schwer krystallisiert.

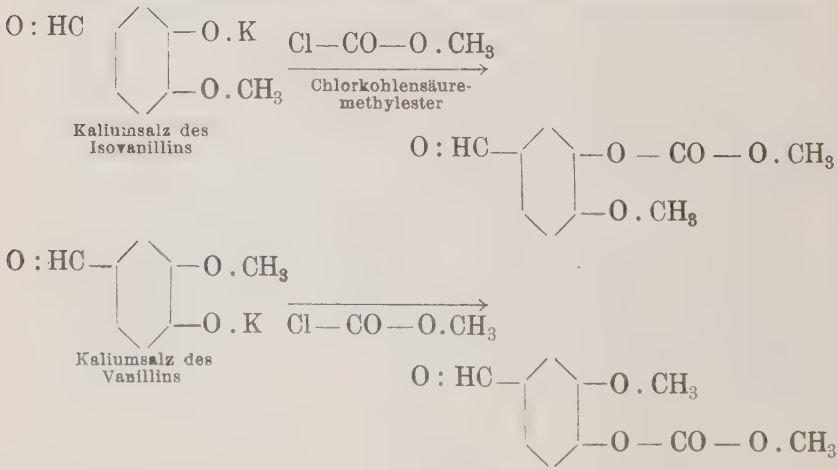
[1]) Frdl. IV; 1286. D. R. P. 93187.

Sicherer aber noch konnte ich den Beweis führen, dass der cyclische Kohlensäureester beim Kochen mit Alkoholen in Parastellung aufgesprengt wird, wobei sich die Methoxygruppe in Metastellung anlagert, durch ein Methylierungsprodukt. Ich methylierte den Meta-Kohlensäuremethylester des Protocatechualdehyds mit Dimethylsulfat bei Gegenwart von Natriumbicarbonat. Dabei wird das Wasserstoffatom der noch freien Phenolgruppe durch das Methylradikal ersetzt, sodass also der Prozess entweder nach Gleichung I oder II verläuft:





Zum Vergleiche mit dem so erhaltenen Methylierungsprodukt stellte ich nun die beiden Kohlensäuremethylester des Isovanillins und Vanillins durch Umsetzung ihrer Alkaliverbindungen mit Chlorkohlensäuremethylester dar:

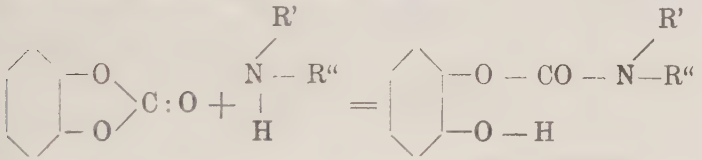


Kaliumsalz des Isovanillins

Kaliumsalz des Vanillins

Es hat sich gezeigt, dass mein Methylierungsprodukt mit dem Kohlensäuremethylester des Isovanillins identisch ist, denn beide zeigten dieselbe Zusammensetzung [Elementaranalyse!], dieselben Schmelzpunkte selbst bei einer Mischprobe.

Mit Aminen spaltet sich nach Einhorns[1]) Beobachtungen das Carbonat des Brenzkatechins ebenso leicht auf wie mit Alkoholen. Es liefert mit Piperidin ein Carbopiperidid, mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazid, mit Anilin ein Anilid nach dem allgemeinen Schema:

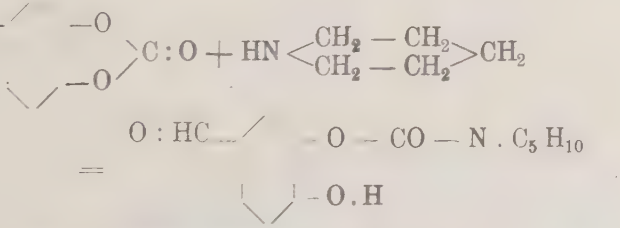


[R = H; Alkyl oder Arryl.]

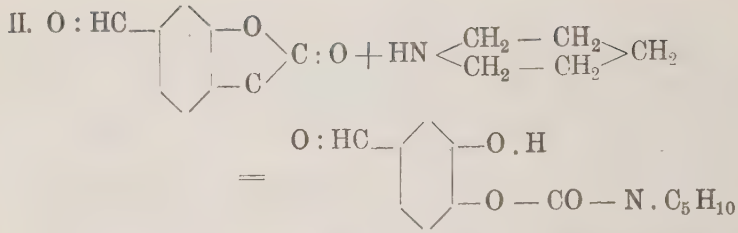
Ich habe ebenfalls das Verhalten des Protocatechualdehydcarbonates gegen verschiedene Amine untersucht, aber nur in einzelnen Fällen krystallisierte Körper erhalten, da meist ölige, dunkle Verbindungen entstehen. Gut krystallisierende Verbindungen erhielt ich mit Piperidin und Phenylhydrazin. Auch hier liegt die Möglichkeit vor die Reaktion nach zweierlei Gleichungen zu erklären, vorausgesetzt, dass das Piperidin nicht an der Aldehydgruppe angreift. Dass das letztere nicht der Fall ist, geht daraus hervor, dass das Piperidid mit Phenylhydrazin ein Hydrazon gibt unter Wasseraustritt.

Man kann also die Piperidinreaktion nach folgenden beiden Gleichungen ausdrücken:

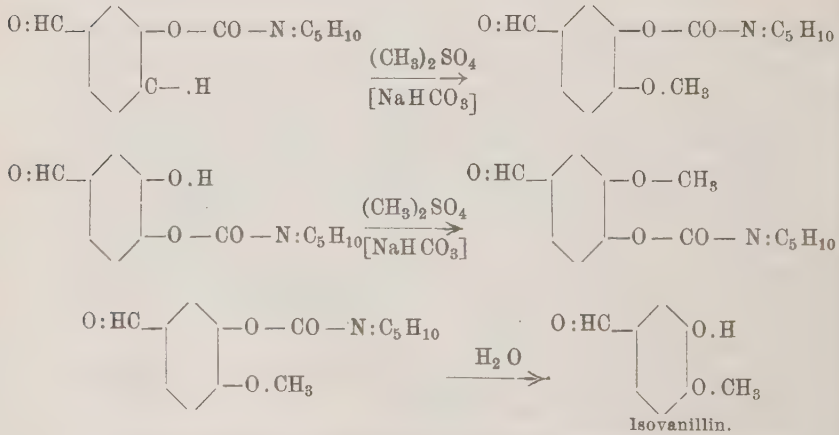
I.



[1]) Liebigs Annalen d. Chemie **300**, 135—136 [1871].



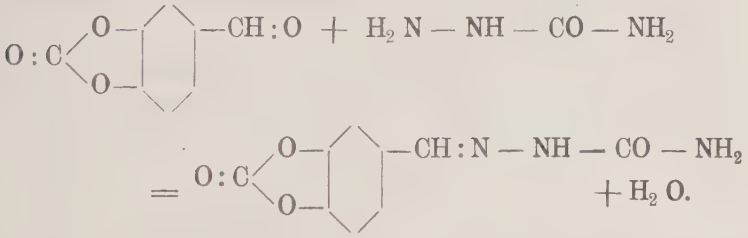
Die Auswahl zwischen den beiden Möglichkeiten ist mir auch hier durch Methylierung gelungen. Das aus dem Carbopiperidid durch Methylierung mit Dimethylsulfat bei Gegenwart von Natriumbicarbonat erhaltene, nicht analysierbare ölige Produkt lieferte nach mehrstündigem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Isovanillin, dagegen kein Vanillin. Also erfolgt auch mit Piperidin die Aufspaltung in Parastellung.



Während also sekundäre Amine Wasserstoff hergeben, um den cyclischen Kohlensäureester aufzuspalten, war es nun von Interesse, zu wissen, wie sich tertiäre Amine, bei denen kein bewegliches Wasserstoffatom mehr vorhanden ist, verhalten würden. Zu diesem Zwecke wurden Pyridin und Trimethylamin herangezogen. In beiden Fällen zeigte sich, dass die Kohlensäuregruppe ganz gelöst wird und zwar entweicht im Falle des Pyridins die Kohlensäure

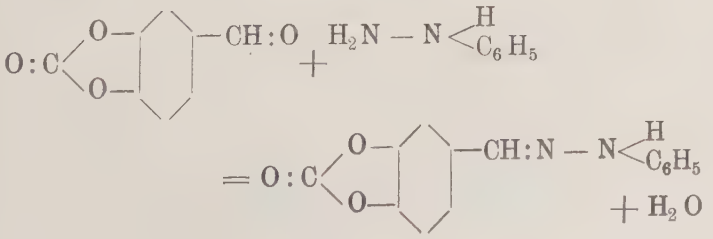
gasförmig, während sie im Falle des Trimethylamins an letzteres gebunden bleibt und erst beim Ansäuern frei wird. Es ist aber in beiden Fällen die Gegenwart von Wasser unbedingt erforderlich.

Was die Funktion der Aldehydgruppe anbetrifft, so kann man sagen, dass die Mehrzahl der gewöhnlichen Aldehydreaktionen eintrifft, dass sich also das Protocatechualdehydcarbonat in dieser Hinsicht vom Piperonal bei oberflächlicher Betrachtung nicht wesentlich unterscheidet. So bildet der cyclische Kohlensäureester des Protocatechualdehyds mit essigsaurem Semicarbazid ein Semicarbazon unter Wasseraustritt.

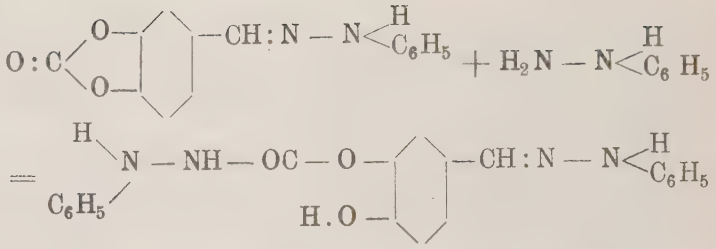


Mit Phenylhydrazin verläuft die Reaktion in zwei Phasen: Primär geht das Phenylhydrazin beim Stehenlassen in essigsaurer Lösung an die Aldehydgruppe und bildet ein Phenylhydrazon unter Wasseraustritt. Ist aber noch ein zweites Molekül Phenylhydrazin in Gegenwart von Essigsäure vorhanden, so wird auch noch secundär die Kohlensäuregruppe nach Art der beim Piperidin gezeigten Reaktion zu einem Carbophenylhydrazid aufgespalten, so dass man den Prozess in folgenden Formelgleichungen darstellen kann:

I.



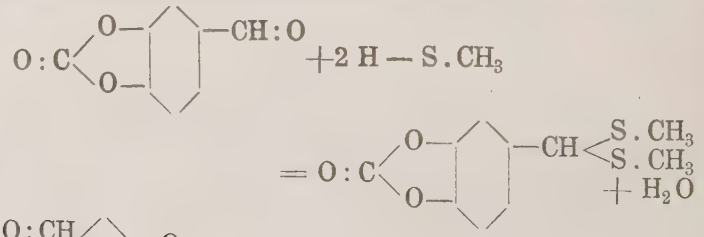
II.



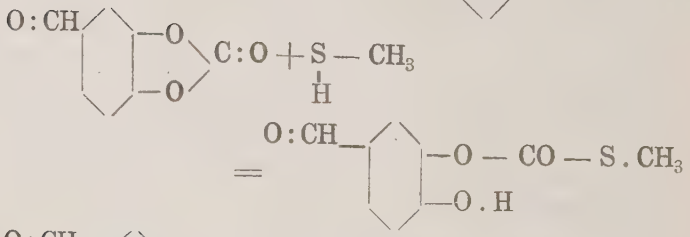
Die Stellung der Carbohydrazidgruppe habe ich nicht bewiesen, sondern willkürlich nach Analogie der Piperidinreaktion angenommen.

Weiter habe ich das Verhalten von Methylmerkaptan gegen den cyclischen Kohlensäureester des Protocatechualdehyds untersucht, um zu sehen ob bei der Merkaptolbildung auch eine Neigung vorhanden ist den Kohlensäurering aufzuspalten. Es könnten demnach entweder nur die Aldehydgruppe oder nur die Kohlensäuregruppe oder beide zusammen angegriffen werden.

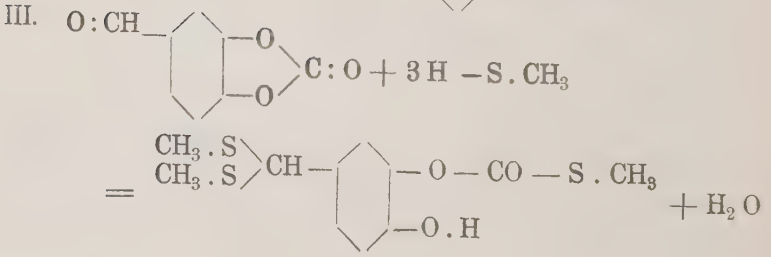
I.



II.

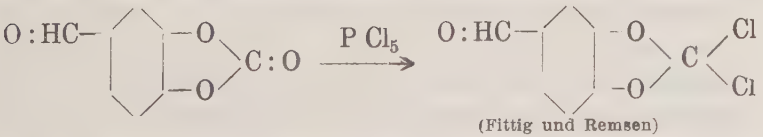


III.



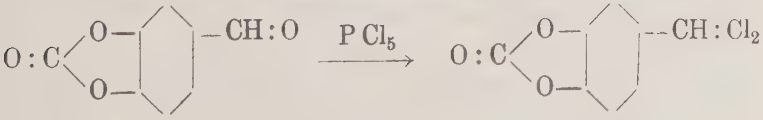
Der Versuch hat gezeigt, dass bei der Kondensation mit Chlorwasserstoff ausschliesslich Merkaptolbildung nach I vor sich geht. Das so erhaltene Merkaptol, bei dessen Darstellung Methylmerkaptan verwendet wurde, um eine möglichst niedrig siedende Verbindung zu erhalten, ist gut krystallisiert.

Von den Aldehydreaktionen war besonders das Verhalten gegen Phosphorpentachlorid von Interesse, da Delange[1]) gefunden hatte, dass das Protocatechualdehydcarbonat mit Phosphorpentachlorid Dichlorpiperonal zurückliefert. Bei einer Nachprüfung dieser Reaktion hat Dr. Kränzlein die Richtigkeit dieses Produktes auch durch die Analyse in jeder Hinsicht bestätigen können und gefunden, dass tatsächlich Dichlorpiperonal sich bildet und dass selbst durch längeres Erhitzen auf 200° das andere Carbonylsauerstoffatom nicht mehr durch Chlor ersetzt werden kann. Wenn man berücksichtigt, dass dem Dichlorpiperonal eine der oben angeführten isomeren Formeln zugeschrieben werden kann, so musste diese Reaktion für die Frage nach der Konstitution des Dichlorpiperonals und für die Art seiner Umsetzungen zum cyclischen Carbonat des Protocatechualdehyds von höchster Bedeutung sein, indem unter Annahme der Formel von Fittig und Remsen[2]) die Reaktion nach der Gleichung:



(Fittig und Remsen)

verlaufen würde, dagegen unter Annahme der Formel von Delange nach folgender Gleichung:



(Delange)

---

[1]) Chem. Ctrl.-Blatt **1908/I** 2037
Bull. Soc. Chim. de France [4]**3**. 509—12. 20/4.

[2]) Liebig's Annalen d. Chemie **159**, 157 [1871].

Ich habe deshalb einige weitere Versuche angestellt, um, wenn möglich, diese Frage zur Entscheidung zu bringen, und zunächst das Verhalten des Brenzkatechincarbonates gegen Phosphorpentachlorid geprüft, um zu sehen, ob es möglich ist mit Hilfe von Phosphorpentachlorid das Sauerstoffatom der Kohlensäuregruppe durch zwei Chloratome zu ersetzen. Der Versuch hat gezeigt, dass Brenzkatechincarbonat selbst durch längeres Erhitzen mit Phosphorpentachlorid auf 120° nicht angegriffen wird. Geht man jedoch mit der Temperatur höher, so findet eine Entwickelung von Chlorwasserstoff statt, woraus man schliessen muss, dass Substitution von Kernwasserstoff durch Chlor stattfindet.

Da aber die bei der Kernchlorierung entstehenden Produkte hier kein weiteres Interesse boten, so habe ich mich mit der soeben genannten Feststellung begnügt. Da nun die Substitution des einen Sauerstoffatomes durch zwei Chloratome im Protocatechualdehydcarbonat schon in der Kälte und unter sofortiger Bildung von Phosphoroxychlorid verläuft, so scheint diese Reaktion dafür zu sprechen, dass dem Dichlorpiperonal nicht die Fittigsche Formel, sondern die von Delange aufgestellte zukommt, wenn man wenigstens auf dem Standpunkte steht, anzunehmen, dass die Kohlensäuregruppe im Protocatechualdehydcarbonat nicht reaktionsfähiger ist, als diejenige im Brenzkatechincarbonat. Da sich im Protocatechualdehydcarbonat die Aufspaltung der Kohlensäuregruppe offensichtlich unter dem Einflusse der Aldehydgruppe befindet und in deutlicher Weise leichter vonstatten geht als im Brenzkatechincarbonat, so wäre es immerhin denkbar, dass auch die Kohlensäuregruppe durch den Einfluss der paraständigen Aldehydgruppe gesteigerte Reaktionsfähigkeit zeigt und dass auch der Phosphorpentachloridprozess dann mit der Fittig-Remsenschen Formel des Dichlorpiperonals in Einklang zu bringen wäre. Das würde allerdings voraussetzen, dass die Aldehydgruppe im cyclischen Kohlensäureester des Protocatechualdehyds in abnormer

Weise gegenüber anderen Aldehyd- und Ketongruppen ihre Reaktionsfähigkeit eingebüsst hätte. Und in der Tat schien eine derartige Annahme berechtigt zu sein, denn, wie schon Neukam festgestellt hat und wie später nach Privatmitteilung auch Dr. Kränzlein und wie ich selbst bei Wiederholung der von den Genannten ausgeführten und bei neu angestellten Versuchen konstatieren konnte, ist die Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe gewissen anderen Reagentien gegenüber beträchtlich herabgemindert. So ist es bis jetzt auf keine Weise möglich gewesen, so mannigfaltig ich auch die Versuchsbedingungen variieren mochte, das Protocatechualdehydcarbonat mit Hilfe organischer Magnesiumverbindungen mit anderen organischen Resten kernzuverketten, abgesehen von Spuren, während Piperonal, wie Klages[1]), Neukam (Diss. 1908), ferner Mameli[2]) festgestellt haben, sich glatt mit Magnesiumjodmethyl zu einer um ein Kohlenstoffatom reicheren Verbindung verknüpfen lässt.

In ähnlicher Weise reaktionsunfähig verhält sich auch nach Béhal und Tiefeneau[3]) der Protocatechualdehyd. Die genannten Forscher konnten eine Verkettung des Protocatechualdehyds mit Magnesiumjodäthyl nur schwierig erreichen; die Reaktion lieferte nur geringe Ausbeuten eines Phenols, während ätherifizierte Alkylderivate des Protocatechualdehyds sich gut mit Organomagnesiumverbindungen vereinigen liessen. Es besteht also offenbar eine grosse Ähnlichkeit zwischen dem freien Oxyaldehyd und seinem cyclischen Kohlensäureester im Gegensatz zu ihren Aethern, die sich weitgehend dem Benzaldehyd anschliessen. Diese Sonderstellung der freien Oxyaldehyde und ihrer Säurederivate zeigt sich auch in ihrem Verhalten gegen Fuchsin = schweflige Säure, die sie beide trotz ihrer Aldehydgruppe nicht zu röten vermögen. Auch scheint

[1]) A. Klages, Berichte d. Chem. Ges. XXXVI, 3596 [1903]
[2]) Mameli, Gaz. chim. ital. XXXIV; I, 358.
[3]) Chem. Ctrl.-Blatt **1908/I** 1624.
Compt. rend. **134**, 774.

nach Versuchen von Dr. Kränzlein[1]) die Anlagerung von Blausäure Schwierigkeiten zu machen. Die Verschiedenheit des Protocatechualdehyds vom Piperonal und vom Benzaldehyd zeigt sich auch im Verhalten gegen Alkalien. Hier kann man übrigens auch eine verminderte Reaktionsfähigkeit schon beim Piperonal konstatieren. Während nämlich Benzaldehyd leicht mit Alkali in Benzylalkohol und Benzoësäure umgesetzt wird, bleibt Piperonal beim Kochen mit Kalilauge unverändert. Erst nach längerem Kochen mit alkoholischem Kali geht Piperonal in Piperonylsäure über. Dagegen wird Protocatechualdehyd erst beim Schmelzen mit Ätzkali in Protocatechusäure umgewandelt.

Alle diese Umstände scheinen die Möglichkeit nicht auszuschliessen, dass die Einwirkung von Phosphorpentachlorid zu einem in der Kohlensäuregruppe chlorierten Dichlorpiperonal, nämlich zu demjenigen der Fittig und Remsenschen Formel, führen könnte.

Nun ist vor kurzer Zeit von der Firma Schimmel & Cie. in Miltitz[2]) ein Verfahren zum Patent angemeldet worden, in welchem eine Darstellung von Dichlorpiperonal aus Piperonal und Chlorschwefel beschrieben wird. In der genannten Patentschrift wird der Prozess durch folgende Gleichung erklärt:

$$O:HC-C_6H_3\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2 + 2\,S_2Cl_2$$

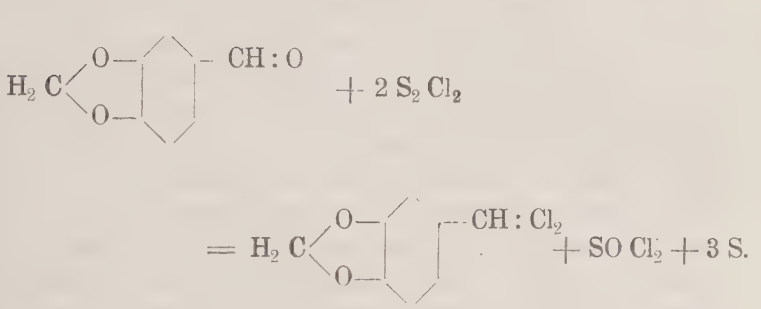
$$= O:HC-C_6H_3\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 2\,HCl + 4\,S.$$

Und in der Tat dürfte kaum eine Möglichkeit vorhanden sein diesem Prozess eine andere Deutung zu geben, vorausgesetzt wenigstens, dass hierbei sich wirklich Dichlorpiperonal bildet, was aus den Angaben der betreffenden Anmeldung nicht sicher hervorgeht. Da somit diese Reaktion von bedeutendem Interesse war, habe ich diesen Prozess

[1]) Privatmitteilung.

[2]) Chem. Centralblatt 1906/I 511.

genauer nachgeprüft und zunächst quantitativ festgestellt, dass bei der Reaktion zwei Moleküle Chlorwasserstoff entweichen, wie das der obigen Gleichung entspricht. Wenn man die Formel von Delange diesem Prozesse zu Grunde legen wollte, so könnte man annehmen, dass der Chlorschwefel das Aldehydsauerstoffatom an sich reisst und zunächst zwei Chloratome dafür abgibt unter Bildung von Piperonylchlorid, wobei eventuell nebenher sich Thionylchlorid bilden könnte.



Wenn dieser Prozess so verliefe, so sollte man annehmen, dass wenigstens eine gewisse Quantität von Thionylchlorid, das bekanntlich sehr flüchtig ist, mit dem Chlorwasserstoff entweichen würde und unter den entweichenden Stoffen nachweisbar wäre. Ich habe aber das Auftreten flüchtiger Schwefelverbindungen, vor allen Dingen von Schwefeldioxyd, in nennenswerter Menge nicht konstatieren können. Dennoch bildet sich, wie es mir nach langen Bemühungen gelang nachzuweisen, bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf Piperonal in der Tat Dichlorpiperonal und zwar wie ich feststellen konnte in sehr hoher, wenn nicht gar quantitativer Ausbeute. Unter diesen Umständen muss die Formel von Delange vorläufig noch als zweifelhaft hingestellt werden, bevor es nicht gelingt sichere Beweise für deren Konstitution zu erbringen.

Es ist oben gezeigt worden, dass die Carbonylgruppe einen Einfluss auf die Art der Aufspaltung der Kohlen-

säuregruppe ausübt in dem Sinne, dass der paraständige Phenolsauerstoff seine Bindung mit dem Kohlensäurerest löst. Diese verschiedenartige und einseitige Beeinflussung des paraständigen Phenolsauerstoffatomes zeigte sich auch bei den oben erwähnten Umsetzungen der Natriumverbindungen des Vanillins und Isovanillins mit Chlorkohlensäuremethylester. Die beiden Reaktionen lassen sich nämlich nicht unter den gleichen Bedingungen verwirklichen. Während es beim Vanillin genügt in alkoholischer Verdünnung die Natriumverbindung darzustellen und letztere in dem gleichen Medium mit Chlorkohlensäuremethylester umzusetzen, um eine quantitative Ausbeute an dem Umsetzungsprodukt zu erreichen, kann man den entsprechenden Kohlensäuremethylester des Isovanillins auf diesem Wege selbst spurenweise nicht erhalten. Vielmehr ist Arbeiten in einem indifferenten Medium, zum Beispiel Benzol, unerlässlich. Diese Erscheinung deutet darauf hin, dass das Metall an der paraständigen Phenolgruppe mit grösserer Energie haftet, als an der metaständigen, und dass die paraständige Phenolgruppe eine stärkere Säurenatur besitzt, als die andere Gruppe, deren Natriumsalz durch Alkohol weitgehend dissociiert wird, so dass der Chlorkohlensäureester sich anderweitig umsetzt.

Dieser Befund stimmt völlig überein mit einigen Titrationsversuchen von Hans Meyer[1]) über die Basicität der Oxyaldehyde. Hans Meyer fand, dass Paraoxybenzaldehyd sich wie eine einbasische Säure verhält und als solche genau ein Molekül Alkali zu neutralisieren vermag, Metaoxybenzaldehyd dagegen wesentlich schwächer saure Natur besitzt. Letzterer vermag nur etwa $^1/_2$ Molekül Alkali zu neutralisieren. Die Untersuchung von Protocatechualdehyd bot besonderes Interesse, da einerseits die Wahrscheinlichkeit vorlag, dass sich die sauren Eigenschaften des meta- und para-Oxybenzaldehyds hier addieren würden, dementsprechend der Protocatechualdehyd mehr als ein Äquivalent

[1]) Chem. Centralblatt **1905/I** 367.

Lauge binden müsste, während andererseits die durch Absättigen der paraständigen Phenolgruppe entstandene Atomgruppierung —O—K in gleicher Weise abschwächend auf die Negativität des metaständigen Hydroxyls wirken könnte. Das Experiment hat nun tatsächlich im letzteren Sinne entschieden, indem der Protocatechualdehyd nur ein Aquivalent Base zu fixieren im Stande ist. Daraus ergibt sich, dass, wenn eine Carbonylgruppe in Parastellung zu einer Phenolgruppe sich befindet, sie dieser Hydroxylgruppe die Funktion einer einbasischen Säure erteilt. Ist diese Phenolgruppe dagegen in Metastellung befindlich, so findet diese Beeinflussung nur in geringem Maasse statt. Konkurrieren die beiden Gruppen in Meta- und Parastellung um den Einfluss des Carbonyls, so nimmt die Parastellung ausschliesslich die ganze Energie für sich in Anspruch. Eine vollkommene Bestätigung dieses Prozesses habe ich in den Messungen über die Leitfähigkeit von Brenzkatechin, Protocatechualdehyd und Paraoxybenzaldehyd gefunden. Brenzkatechin erwies sich im Vergleich mit den Messungen von Hantzsch[1]) und Bader[2]) über Phenole als eine weit schwächere Säure wie das Phenol. Es färbt Lackmus so gut wie gar nicht. Phenol tut dies übrigens merkwürdigerweise auch nicht in stärkerem Grade. Durch den Eintritt der Carbonylgruppe wird der Protocatechualdehyd zu einer ausgesprochenen Säure, die ungefähr neunmal besser leitet. Paraoxybenzaldehyd zeigt ziemlich genau die gleiche, fast eine noch um eine Kleinigkeit grössere Leitfähigkeit wie Protocatechualdehyd. Die Basicität in Gegenwart von Alkali habe ich nicht bestimmt, da die Werte ziemlich unsicher wurden. Den Metaoxybenzaldehyd habe ich zum Vergleich nicht herangezogen, weil ich kein genügend reines Präparat zur Verfügung hatte und die erwähnten Resultate genügend das, was zu untersuchen war, beweisen.

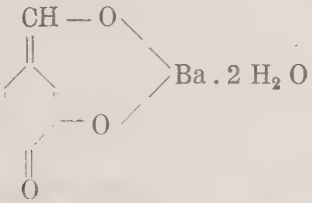
[1]) Berichte der deutschen Chem. Ges. XXXII. 3066 [1899]
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 6; 294 [1890].

Die Verschiedenheit der Natur der Phenolgruppen im Protocatechualdehyd von denen des Brenzkatechins zeigte sich auch in dem Verhalten der Salze. Es ist bekannt, dass alkalische Lösungen von Brenzkatechin im hohen Grade empfindlich sind gegen Luftsauerstoff, mit anderen Worten, dass die Phenolwasserstoffatome sehr leicht aboxydierbar sind. Dieses Verhalten zeigen die Alkalisalze des Protocatechualdehyds keineswegs. Man kann alkalische Lösungen von Protocatechualdehyd tagelang der Luft aussetzen, ohne dass sie sich dunkel färben. Ferner sind die neutralen Alkalisalze des Protocatechualdehyds im Gegensatz zu denen des Brenzkatechins von vorneherein gefärbt und zwar intensiv gelb bis orangegelb, während diejenigen des Brenzkatechins farblos sind. Diese Alkalisalze lassen sich mit Zink- oder Aluminiumpulver beim Kochen mit Kalilauge nicht entfärben, selbst nicht durch energische Reduktion mit metallischem Natrium und Alkohol. Auch scheinen die Salze nach anderem Schema zusammengesetzt zu sein, was ich speziell an den Baryumsalzen des Brenzkatechins und des Protocatechualdehyds untersucht habe. Während das Brenzkatechin mit Baryt ein Salz von der Zusammensetzung $C_6H_4O_2Ba$ bildet, auch in wässeriger Lösung, also ein wasserfreies Salz, entsteht das Baryumsalz das Protocatechualdehyds durch einfachen Zusammentritt von einem Molekül Baryumhydroxyd mit einem Molekül Protocatechualdehyd. Es ist also nach der Formel

$$O:HC-C_6H_3(OH)-OH.Ba(OH)_2$$

zusammengesetzt; und es ist auffallend, wie schwierig es ist dieser Verbindung zwei Moleküle Wasser zu entziehen, um zu einem dem Brenzkatechinbaryumsalz analog zusammengesetzten Salz zu gelangen. Ausserdem verschwinden die beiden Moleküle Wasser nicht auf einmal, sondern successive. Wenn man das Salz kurze Zeit auf 170° erhitzt, so entweicht zunächst nur ein Molekül Wasser und das Salz färbt sich bräunlich orange. Zur Entfernung

des zweiten Moleküls ist dagegen ein zweistündiges Erhitzen auf 170—180° erforderlich. Wenn man nun auch in der Schwierigkeit, die sich bei der Wasserabspaltung zeigt, keine besondere Erscheinung erblicken will, so ist doch immerhin die Luftbeständigkeit und die eigelbe, bezw. braunorange Farbe des Salzes merkwürdig genug, um die Frage zu diskutieren, ob das Salz nach derselben Formel zusammengesetzt ist, wie das Salz des Brenzkatechins. Ähnliche Reflektionen haben bekanntlich Hantzsch[1]) veranlasst den Satz aufzustellen, dass, wenn eine farblose Wasserstoffverbindung farbige Salze bildet, dass dann das Salz nicht die gleiche Konstitution besitzt wie die Wasserstoffverbindung. Er nimmt an, dass Phenolaldehyde und Ketone, die entweder selbst oder deren Salze und Aether gefärbt sind, chinoïd umgelagert sind, und man könnte versucht sein demgemäss dem Baryumsalz des Protocatechualdehyds eine chinoïde Formel zu erteilen, zum Beispiel:

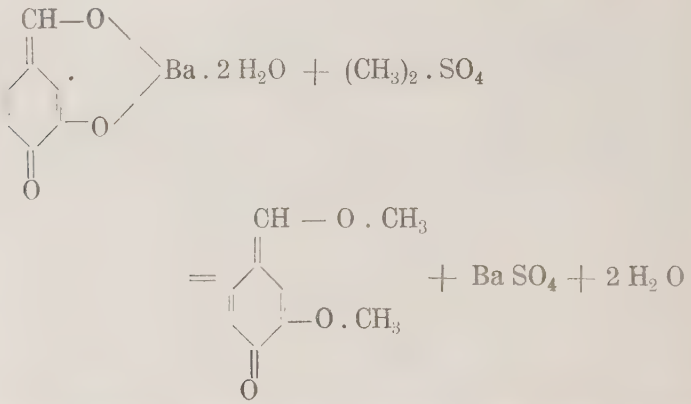


Da diese Frage offenbar im Zusammenhange steht mit der acidifizierenden Wirkung, wie überhaupt mit dem Eintritt der Carbonylgruppe in den Brenzkatechinrest, so habe ich es nicht unterlassen auch der Frage nach der Konstitution dieses sehr schön krystallisierenden und leicht rein zu erhaltenden Baryumsalzes näher zu treten und habe zu diesem Zwecke die Einwirkung von Dimethylsulfat und Jodmethyl im indifferenten Lösungsmittel (Benzol) auf das Baryumsalz untersucht. Das Ergebnis war, dass auf Grund dieser Umsetzung keine Veranlassung vorliegt dem Baryumsalz eine andere als die normale Konstitution zuzuschreiben, denn es bildeten sich die gleichen Produkte, wie sie aus

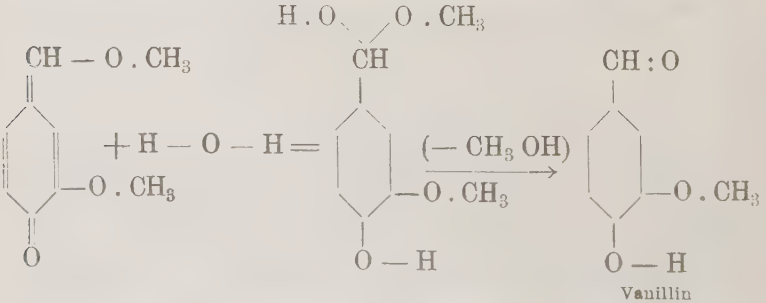
[1]) Berichte der deutschen Chem. Ges. XXXIX, 3087 [1906].

einem normalen Baryumsalz hervorgehen sollten, in ziemlich guter Ausbeute, nämlich zu gleichen Teilen Vanillin und Isovanillin und in etwas kleinerer Menge Veratrumaldehyd.

Die beiden Phenolgruppen sind also bei der Methylierung in absolut unparteiischer Weise berücksichtigt worden. Wenn man dagegen dem Baryumsalz eine chinoïde Struktur zuschreiben will, so könnte man erwarten, dass sich eine chinoïde, dimethylierte Verbindung nach der Gleichung bilden würde:



beziehungsweise — wenn man annimmt, dass diese Wasser addiert und dann Methylalkohol abspaltet, — Vanillin:



Vanillin

während sich die Bildung des Isovanillins sehr schlecht mit der chinoïden Formel in Einklang bringen lässt.

Experimenteller Teil.

Im nachfolgenden experimentellen Teile habe ich eine nähere Beschreibung der Versuchsanordnungen und deren Ergebnisse gegeben.

Derselbe gliedert sich in 4 grössere Versuchsreihen mit einzelnen Unterabteilungen wie folgt:

A. Darstellung des cyclischen Kohlensäureesters vom Protocatechualdehyd.

I. Gewinnung des Dichlorpiperonals:
   a) aus Piperonal und Phosphorpentachlorid,
   b) Versuchsreihe der Einwirkung von Chlorschwefel auf Piperonal.

II. Umsetzungen des Piperonaldichlorides zum cyclischen Kohlensäureester des Protocatechualdehyds:
   a) mit Oxalsäure,
   b) mit Ameisensäure,
   c) mit Bernsteinsäure,
   d) mit konzentrierter Schwefelsäure.
      1. Anwendung von 1 Mol Schwefelsäure,
      2. Anwendung von 2 Mol Schwefelsäure.
   e) Umsetzung einer grösseren Portion Dichlorpiperonal zum cyclischen Protocatechualdehydcarbonat.

B. Reaktionen des cyclischen Kohlensäureesters vom Protocatechualdehyd.

I. Reaktionen des Kohlensäurerestes:
   a) Verseifung des cyclischen Kohlensäureesters mit Wasser.
   b) Einwirkung von Methylalkohol.

c) Destillation des Protocatechualdehyd-m-Kohlensäuremethylesters unter vermindertem Druck,
d) Methylierungsversuche des m-Kohlensäuremethylesters,
e) Verhalten des cyclischen Carbonates gegen Piperidin,
f) Methylierungsversuch des m-Carbopiperididesters,
g) Verhalten des Protocatechualdehydcarbonates gegen Pyridin und Trimethylamin.

II. Reaktionen der Aldehydgruppe:

1. Verhalten des Protocatechualdehydcarbonates gegen Phenylhydrazin.
   a) Einwirkung von 1 Mol Phenylhydrazin.
   b) Einwirkung von 2 Mol Phenylhydrazin.
   c) Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dichlorpiperonal.
2. Einwirkung von Phenylhydrazin auf das m-Carbo--Piperidid des Protocatechualdehydcarbonates.
3. Verhalten des cyclischen Carbonates gegen Semicarbazid.
4. Einwirkung von Methylmerkaptan auf das cyclische Carbonat.
5. Verseifung des Mercaptols vom Protocarbonat.
6. Kondensationsversuche mit Aceton und Acetalisierungsversuch.
7. Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf Protocatechualdehydcarbonat nach Grignard.
8. Verhalten des cyclischen Carbonates gegen Essigsäureanhydrid.

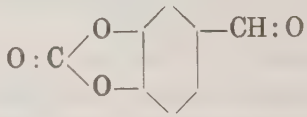
C. Weitere Versuche am Protocatechualdehyd und an verwandten Verbindungen.

1. Darstellung der Baryumverbindungen vom Protocatechualdehyd und Brenzkatechin.
2. Methylierungsversuch des Baryumsalzes vom Protocatechualdehyd.

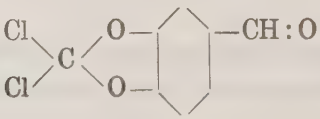
3. Darstellung von Vanillin-p-Kohlensäuremethylester.
4. Darstellung von Isovanillin.
5. Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester auf das Natriumsalz des Isovanillins.
6. Darstellung des p-Kohlensäuremethylesters vom Protocatechualdehyd.
7. Verhalten des Brenzcatechincarbonates gegen Phosphorpentachlorid.
8. Acetalisierungsversuche an Oxybenzaldehyden.
9. Reduktionsversuche der Alkalisalze des Protocatechualdehyds und der Kaffeesäure.

D. Leitfähigkeitsmessungen am Brenzkatechin, Protocatechualdehyd und Paraoxybenzaldehyd.

A. Darstellung des cyclischen Kohlensäureesters vom Protocatechualdehyd.



I. Gewinnung des Dichlorpiperonals



a) aus Piperonal und Phosphorpentachlorid.

Fittig und Remsen[1]) konnten das Dichlorpiperonal nicht in analysenreinem Zustande erhalten. Dies gelang mir jedoch, nachdem ich sämtliche Phosphorchloride aus dem Produkte entfernt hatte. Beim Nacharbeiten der Versuche zeigte sich, dass die Beständigkeit des Chlorids schon durch Spuren restlicher, unzerstörter Phosphorverbindungen erheblich verringert wird, dass es sich aber unschwer rein erhalten lässt, wenn man diese durch sorgfältiges Auswaschen vollständig beseitigt. Im Anschluss an die Vorschriften Wegscheider's[2]) stellte ich den Körper folgendermassen dar.

65 g Piperonal werden mit $3^1/_{10}$ Mol. d. s. 290 g fein gepulvertem Phosphorpentachlorid mit der Vorsicht zur Reaktion gebracht, dass man zunächst abwechselnd kleine Portionen beider Stoffe zusammengibt unter andauerndem heftigem Umschütteln in der Kälte [Kühlen mit Eiswasser] und dann den Rest von Piperonal und Chlorphosphor ab-

[1]) Liebigs Annalen d. Chem. **159**, 144. [1871].
[2]) Monatshefte f. Ch. **14**. 382.

wechselnd in grösseren Portionen nachfolgen lässt. Dabei ist besonders darauf zu achten, dass jegliche Luftfeuchtigkeit vollständig durch Chlorcalciumröhren ausgeschlossen wird, dass man die Temperatur während der Reaktion möglichst niedrig hält, da sonst sofort dunkle Braun- bis Violettfärbung eintritt.

Man erwärmt darauf im gesättigten Kochsalzbade bei 108° bis die Chlorwasserstoffentwickelung aufhört, destilliert aus dem gleichen Bade — zum Teil noch während der Reaktion — das entstehende Phosphortrichlorid ab und giesst nach dem Erkalten die zurückbleibende hellrote Flüssigkeit in dünnem Strahle auf 600—800 g fein zerstossenes Eis unter beständigem Umrühren, wobei sich ein hellgelbes Öl abscheidet. Der Stutzen, in dem diese letzte Reaktion vorgenommen wird, steht in Kältemischung. Vom vorsichtigen Eintragen des Reaktionsgemisches in Eis hängt die Reinheit des Produktes ab. Nach einigen Minuten findet die von Fittig und Remsen[1]) beschriebene Erscheinung statt, dass sich das Öl unter Aufperlen zersetzt und plötzlich unter heftiger Wärmeentwicklung fest wird. Beim Arbeiten mit grösseren Mengen ist es besonders notwendig, das am Boden sitzende Öl durch fleissiges Umrühren in stete Berührung mit dem Eiswasser zu bringen, denn beim Festwerden entwickelt sich soviel Wärme, dass sich sonst der grösste Teil des Präparates zersetzt, da das Wasser sehr heiss wird. Die festgewordene, harte Masse muss in einer Reibschale zur Staubfeinheit pulverisiert und mit Eiswasser verrieben werden. Der Brei wird dann in einem grossen Gefässe solange mit kaltem Wasser dekantiert bis die abgehobene Flüssigkeit neutral reagiert. Die scharf abgesaugte Masse wird dann im Vacuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, staubtrocken bei gewöhnlicher Temperatur in Chloroform gelöst und durch ein- bis zweitägiges Schütteln auf der Maschine mit feingepulvertem, geschmolzenem Chlorcalcium entwässert.

---

[1]) Annalen der Chemie **159.** 146 [1871].

$$O:CH-C_6H_3\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\rangle CH_2 + 3\,PCl_5 =$$

$$\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\rangle CH - C_6H_3\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\rangle C\langle\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 2\,HCl + POCl_3 + 2\,PCl_3.$$

$$\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\rangle CH - C_6H_3\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\rangle C\langle\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\rangle O =$$

$$O:CH - C_6H_3\langle\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\rangle C\langle\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + 2\,HCl.$$

Man destilliert darauf das Lösungsmittel aus dem Wasserbade im Vacuum ab und siedet die zurückbleibende Krystallmasse aus dem Ölbade über, wobei direktes Berühren des Kolbens mit der Flamme zu vermeiden ist. Dichlorpiperonal destilliert als wasserhelle Flüssigkeit unter 15 mm Druck bei 178° (corr.) und erstarrt in der Vorlage zu prächtigen, eisblumenartigen Nadeln. Zur Analyse wurde die Substanz 2 Mal aus Chloroform umkrystallisiert und über konzentrierter Schwefelsäure im Vacuum längere Zeit stehen gelassen. Ihr Schmelzpunkt liegt alsdann bei 95° (corr.) Fittig und Remsen[1]) geben 90° an. Die Ausbeute beträgt 95 g, entsprechend 92 % der Theorie.

I. 0,1632 g Substanz gab 0,2637 g CO_2 und 0,0256 g H_2O.
II. 0,1811 g Substanz gab 0,2382 g AgCl.

Berechnet für: $C_8H_4O_3Cl_2$	Gefunden:
C : 43,83 %	44,07 %
H : 1,82 %	1,76 %
Cl : 32,42 %	32,52 %

Dichlorpiperonal hält sich in reinem Zustande und vor Feuchtigkeit geschützt ziemlich lange unverändert. Doch allmählich entwickelt es nach langem Stehen und zwar selbst wenn es eingeschmolzen ist Chlorwasserstoff und färbt sich dunkel. Es ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Aceton, weniger leicht in Chloroform, sehr schwer löslich in kaltem Benzol und Toluol, sowie in Wasser. Kocht man das Dichlorpiperonal mit Wasser, so wird es quantitativ in Protocatechualdehyd, Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd zerlegt.

[1]) Annal. d. Chemie 159. 146, [1871].

b) Versuchsreihe der Einwirkung von Chlorschwefel auf Piperonal.

In einer Patentangabe der Firma Schimmel & Co. Miltitz[1]) ist bereits der Mechanismus der Einwirkung von Chlorschwefel auf Piperonal angegeben. Der bei der Reaktion entstehende amorphe Schwefel konnte bis jetzt nicht entfernt werden, so dass das Reaktionsprodukt mit Wasser auf Protocatechualdehyd verarbeitet wurde. Zur Feststellung des quantitativen Verlaufes der Reaktion stellte ich folgende Versuche an:

1. 20 g Piperonal versetzte ich mit 38 g Chlorschwefel in einem Rundkölbchen, erhitzte im Paraffinbade auf 125° und leitete die Abgase durch eine Chlorcalciumröhre, dann durch ein Gefäss mit Tetrachlorkohlenstoff, das von aussen mit Eiswasser gekühlt war, ferner durch eine Flasche mit 300 ccm Wasser um den entstehenden Chlorwasserstoff, endlich durch eine Lösung von 15 g Kaliumhydroxyd in 250 ccm Wasser um die eventuell entweichende schweflige Säure zu absorbieren. Tetrachlorkohlenstoff mischt sich mit Chlorschwefel und soll den Zweck haben, mitgerissenen Chlorschwefel zurückzuhalten. Bei einer Temperatur von 125° geht die Reaktion langsam von statten. Es entsteht zum Schlusse eine lichtgelbe Lösung. Erhitzt man jedoch höher auf 130—140°, so resultiert eine dunkelbraune zähflüssige Masse. Nach etwa 4 Stunden war die Einwirkung vollständig. Nun leitete ich noch ca. 10 Minuten absolut trockene Luft durch die Apparatur um sämtliche Gase zur Absorption zu bringen.

Zur Titration der Salzsäure wurden verbraucht:

321 ccm n-Kalilauge entsprechend 11,71 g Chlorwasserstoff.

Nach Eintritt der Rosafärbung bei Gegenwart von Phenolphtaleïn säuerte ich mit verdünnter Schwefelsäure an und titrierte die schweflige Säure mit einer Jodlösung F = 0,9869, wobei ich 7,2 ccm verbrauchte. Das ent-

[1]) Chem. Centr.-Bl **1901/I.** 511*. Patentangabe.

spricht 0,35 g schwefliger Säure, die vom Chlorwasserstoff zu subtrahieren sind.

Gefunden: 11,71 g — 0,35 g = 11,36 g Chlorwasserstoff
Berechnet: 10,28 g Chlorwasserstoff.

Die von der Kalilauge absorbierte schweflige Säure titrierte ich nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure ebenfalls mit Jodlösung und fand 0,32 g schweflige Säure, berechnet aus 6,7 ccm verbrauchter Jodlösung, [F = 0,9869] so dass im Ganzen nur 0,67 g schweflige Säure frei wurden, die offenbar mit dem eigentlichen Reaktionsverlauf nichts zu tun haben. Demnach scheint die Chlorierung folgendermassen zu verlaufen:

$$O:CH-C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle CH_2 + 2\,S_2Cl_2 =$$
$$O:HC-C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle C:Cl_2 + 2\,HCl + 4\,S.$$

Die Reaktionsmasse versetzte ich mit 150 ccm Chloroform und liess 4 Stunden stehen. Die dabei abgesetzte Masse war in Schwefelkohlenstoff löslich und krystallisierte in grossen gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 116°. Das Filtrat versetzte ich mit 200 ccm Aether, schüttelte 1½ Stunden mit trockenem Seesand an der Maschine, da wie ich fand, derselbe die Eigenschaft besitzt, den colloidalen Schwefel recht gut niederzuschlagen. Das Filtrat war trotzdem noch immer sehr schwefelhaltig. Deshalb wurde es mit Kupfer-, dann mit Bleipulver geschüttelt und filtriert, was indessen ebenfalls keinen endgültigen Erfolg hatte. Deshalb wurde versucht, durch Destillation den Schwefel zu entfernen. In einem Anschützkolben mit Ansatz wurden die Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Vacuum bei 14 mm Druck und 180—200° Badtemperatur übergesotten. Das Destillat war aber auch so noch schwefelhaltig und wurde deshalb aus Chloroform und Schwefelkohlenstoff zu gleichen Teilen umkrystallisiert. Das schwach gelbe Produkt schmolz bei 116 - 117°.

2. Ein unter den gleichen Bedingungen angesetzter Versuch wurde in der Weise weiter bearbeitet, dass die

entstandene weingelbe Flüssigkeit abgekühlt wurde. Die gelbe, ölige Masse erstarrte allmählich. Es waren deutlich Krystallnadeln zu sehen. Nun versetzte ich mit 100 ccm Chloroform, filtrierte vom ungelösten Rückstand ab und schüttelte längere Zeit mit trockenem Seesand. Dabei entwickelte sich viel Chlorwasserstoff. Nun liess ich über Nacht stehen, filtrierte, verdampfte das Lösungsmittel und destillierte den Rückstand bei 180 - 200° und 13 mm Druck im luftverdünnten Raum über. Das violettrote Destillat nahm ich in Chloroform auf und destillierte nach dem Abfiltrieren des unlöslichen Schwefels nochmals im Vacuum über. Die erhaltene gelbe Masse krystallisierte ich noch 2 Mal aus gleichen Teilen Chloroform und Schwefelkohlenstoff um, da sie auch so noch immer schwefelhaltig war. Zuletzt erhielt ich einen Körper vom Schmelzpunkte 123°. Die Ausbeute betrug 3 g. Der übrige Teil war bei den wiederholten Destillationen verharzt.

3. Bei diesem Versuche versetzte ich das Reaktionsprodukt aus Piperonal und Chlorschwefel mit 200 ccm trockenem Chloroform und dann nach einstündigem Stehenlassen mit 100 ccm absolutem Aether. Unter Erwärmung schied sich Schwefel ab. Nachdem das Gemisch 2 Tage sich selbst überlassen war, filtrierte ich vom reichlich abgeschiedenen amorphen Schwefel, dampfte die Lösungsmittel ab und destillierte von 180—200° Paraffinbadtemperatur im Vacuum bei 14 mm Druck über. Das Destillat löste ich in heissem Chloroform, gab 20 ccm Schwefelkohlenstoff zu und liess krystallisieren. Die schwach gelbe, krystallinische Masse krystallisierte ich dann nochmals aus gleichen Teilen Chloroform und Schwefelkohlenstoff um. Der entstandene Körper schmolz bei 120°, die Ausbeute betrug 9 g.

Bei der Destillation im luftverdünnten Raume blieben auch hier immer viele dunkelgefärbte Harzmassen im Kolben zurück. Nach dem Analysenbefund liegt aber in dem Destillat der chlorfreie cyclische Kohlensäureester des Protocatechualdehydes vor, und nicht Dichlorpiperonal.

0,1668 g Substanz gab 0,3588 g CO_2 und 0,0408 g H_2O.

Berechnet für: $C_8H_4O_4$	Gefunden:
C = 58,53 %	C = 58,81 %
H = 2,43 %	H = 2,74 %.

4. Da es mir mit Hilfe von Lösungsmitteln somit nicht gelang, reines Dichlorpiperonal zu isolieren, so suchte ich direkt das ursprüngliche Reaktionsprodukt vermittelst wasserfreier Oxalsäure in den cyclischen Kohlensäureester des Protocatechualdehydes umzusetzen, also die beiden Chloratome durch ein Atom Sauerstoff zu substituieren. Der Mechanismus dieser Reaktion wird unten noch eingehend beschrieben werden.

Wie oben geschildert, erhitzte ich 20 g Piperonal und 36 g Chlorschwefel im Paraffinbade solange auf 125 bis 130° bis die Chlorwasserstoffentwickelung zu Ende ging. Nach dem Abkühlen gab ich 11,5 g wasserfreie Oxalsäure zum Reaktionsprodukt und erhielt das Ganze etwa drei Stunden auf 130°. Das Endprodukt versetzte ich mit 100 ccm heissem Toluol, kochte kurze Zeit, filtrierte und wusch den Kolbeninhalt mit je 20 ccm kochendem Toluol etwa drei Mal nach. Das Filtrat schied in einer Porzellanschale rotbraune Krystalle ab, die ich absaugte und auf Ton presste. Die Ausbeute betrug 22 g.

Nun gab ich die ganze Krystallmasse in ein Becherglas, behandelte sie 4 Mal mit Schwefelkohlenstoff, um Schwefel herauszulösen, saugte endlich ab, presste abermals auf einem Tonteller scharf ab und erhielt so 17 g eines Körpers, der beim Kochen mit Wasser Kohlensäure abspaltete. Die Lösung zeigte mit Ferrichlorid starke Brenzkatechinreaktion. Der Körper wurde ein Mal aus Toluol umkrystallisiert, sodann bei 16 mm Druck und einer Badtemperatur von 190—200° destilliert. Das Destillat krystallisierte ich noch 2 Mal aus heissem Toluol um, doch konnte ich nicht ein vollkommen analysenreines, schwefelfreies Produkt erhalten.

5. Während meiner Abwesenheit im Sommersemester 1907 [Studienverhältnisse halber] hat Mr. Withers auf Veranlassung des Herrn Dr. Pauly Versuche angestellt, um den bei obiger Reaktion entstandenen Schwefel durch Einleiten von Chlor in Chlorschwefel zurückzuverwandeln. Auf diesem Weg gelang es reines Dichlorpiperonal zu isolieren Ich habe im Anschluss an die Versuche Withers, noch einen Versuch mit Chlor angestellt um endgültig quantitativ die Ausbeute an Dichlorpiperonal festzulegen.

50 g Piperonal erhitzte ich mit 100 g Chlorschwefel 5—6 Stunden am Paraffinbade auf 120—125°. Zweckmässig nimmt man schon diese Reaktion in einem Anschützkolben vor. Man lässt dann abkühlen und leitet in die zähflüssige, gelbe Masse einen regelmässigen Chlorstrom. Das Chlor ist durch einen Trockenturm und eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure sorgfältigst zu trocknen. Da sich die Flüssigkeit, die immer dünnflüssiger wird, allmählich stark erwärmt, so muss man sehr vorsichtig mit Eiswasser kühlen. Ist die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt — nach etwa 4 Stunden — so wird der Chlorschwefel im Vacuum abgedampft, zuerst unter Erwärmen mit kochendem Wasser und später unter Erhitzen im Ölbade auf 120°. Man tut am besten die Vorlage mit Kältemischung zu kühlen um die Absaugvorrichtungen, wie Wasserstrahlpumpe, nicht mit Chlorschwefel und Schwefel zu verunreinigen. Beim Abkühlen krystallisiert das Dichlorpiperonal bereits. Nun destilliert man bei 14 mm Druck und 175—200° Badtemperatur über. Das Destillat erstarrt in der Vorlage in eisblumenartigen, aber durch Spuren Chlorschwefel schwach gelb gefärbten Krystallkrusten. Nach einer zweiten Destillation erhielt ich es vollkommen weiss. Die Ausbeute betrug 46 g.

Für die Analyse krystallisierte ich das Dichlorpiperonal nochmals aus Chloroform um. Die in langen Nadeln krystallisierende Substanz zeigte den Schmelzpunkt 94,5°.

0,2675 g Substanz gab 0,3516 g Ag Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_8 H_4 O_3 Cl_2$	
Cl = 32,42 %	Cl = 32,49 %

II. Umsetzungen des Piperonaldichlorids zum cyclischen Kohlensäureester des Protocatechualdehyds.

α) mit Oxalsäure.

Da man nach R. Anschütz[1]) in einer abgewogenen Menge wasserfreier Oxalsäure eine abgewogene Menge Wasser im festen Aggregatzustande zur Verfügung hat, so liess ich 1 Mol. [2,20 g] wasserfreie Oxalsäure auf 5 g Dichlorpiperonal bei 120—130° einwirken. Die sich entwickelnden Gase wurden zuerst durch eine vorgeschaltete Waschflasche mit 100 ccm Wasser, dann durch eine zweite mit Kalilauge geleitet, um in der ersten Chlorwasserstoff, in der zweiten Kohlendioxyd zu absorbieren. Kohlenmonoxyd wurde endlich noch in einem aufrechtstehenden Messcylinder über Wasser aufgefangen. Nachdem der Prozess beendet war, wurde etwas Wasserstoff durch die Apparate geleitet um die Gase zur völligen Absorption zu bringen. Der Apparat mit Kohlenoxyd musste dabei ausgeschaltet werden, wodurch etwas zu wenig Kohlenoxyd gefunden wurde.

a) Chlorwasserstoffbestimmung:

Die salzsaure Lösung wurde mit n-Kalilauge titriert. Verbraucht: 47,5 ccm n-KOH.

Berechnet für 2 HCl:	Gefunden:
1,666 g	1,733 g.

b) Kohlendioxyd:

Die Kalilauge verdünnte ich mit einem Liter Wasser und fällte in der Hitze Chlorbaryum.

Gefunden: 6,2 g $Ba CO_3$

Berechnet für 1 CO_2:	Gefunden:
1,0 g	1,2 g.

[1]) Annal. d. Chem. **226**, 13, [1884].

c) Kohlenmonoxyd:

Ich erhielt 465 ccm CO.

Berechnet für 1 CO:	Gefunden:
0,6400 g	0,5856 g.

Dieses im Messcylinder aufgefangene Gas brannte mit charakteristisch blauer Flamme.

Demnach verläuft die Reaktion glatt im Sinne der Gleichung:

$$O:CH-C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle C\langle{}^{Cl}_{Cl} + \begin{matrix} H-O-C:O \\ \downarrow \\ H-O-C:O \end{matrix} =$$

$$O:CH-C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle C:O + 2\,HCl + CO_2 + CO$$

Der Reaktionsrückstand wurde im Vacuum destilliert und ergab 3,6 g Ausbeute an cyclischem Kohlensäureester, also 95 % der Theorie.

β) mit Ameisensäure.

Die nahe Verwandtschaft bezüglich der Art ihrer Zersetzung der Oxalsäure mit der Ameisensäure liess erwarten, dass sich auch letztere zu der gewünschten Reaktion eignen würde. In der Tat geht mit wasserfreier Ameisensäure dieselbe noch leichter von statten.

4 g Dichlorpiperonal gab ich mit 1,4 g Ameisensäure in einem kleinen Anschützkölbchen zusammen und bestimmte wie oben beschrieben genau die Abgase. Hier treten nur Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd auf. Die Reaktion wird bei 80° eingeleitet und nach einer Stunde bei 90–95° vollendet. Die Masse färbt sich braun.

$$O:CH-C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle C\langle{}^{Cl}_{Cl} + \begin{matrix} H-O \\ H \end{matrix}\!\!\rangle C:O =$$

$$O:CH-C_6H_3\langle{}^{O}_{O}\rangle C:O + 2\,HCl + CO.$$

a) Chlorwasserstoff:

Verbraucht: 40,8 ccm n-KOH.

Gefunden: 1,4 g HCl.

Berechnet: 1,5 g HCl.

b) Kohlenoxyd: 420 ccm
Gefunden: 0,53 g CO.
Berechnet: 0,51 g CO.

Die Ausbeute an Protocatechualdehydcarbonat ist quantitativ. In der Art wie sich die beiden Säuren mit dem Chlorid zerlegen, darf man wohl eine Anhydridbildung erblicken, wie sie R. Anschütz[1]) bei der Einwirkung von Säurechloriden — zu denen man im gewissen Sinne das Dichlorpiperonal als den Ester eines Halbchlorides der Orthokohlensäure zählen darf — auf Säuren erfolgen sieht. Als Konsequenz dieser Anschauung hat sich dann die weitere Beobachtung ergeben, dass an Stelle von Oxal- und Ameisensäure auch die Bernsteinsäure verwendet werden kann.

γ) mit Bernsteinsäure.

10 g Dichlorpiperonal wurden mit 5,5 g Bernsteinsäure gemischt und im Anschützkolben durch ein untergesetztes Paraffinbad auf 170° erhitzt. Nachdem die Masse flüssig geworden ist, lässt man die Temperatur absichtlich auf 160—155° sinken, und erhitzt noch 1 1/2 Stunden bei dieser Temperatur. Chlorwasserstoff entweicht in regelmässigem Strome, die Reaktionsmasse ist dunkelbraun gefärbt.

$$O:CH-C_6H_3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + \begin{matrix}H-O-CO-CH_2\\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\;\; | \\ H-O-CO-CH_2\end{matrix}$$

$$= O:CH-C_6H_3<\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>C:O + 2\,HCl + \begin{matrix}CH_2-CO\\ | \\ CH_2-CO\end{matrix}>O$$

a) Chlorwasserstoffbestimmung:

Zur Titration der wässerigen Lösung verbrauchte ich 58,8 ccm n—KOH.

Gefunden: 3,13 g HCl
Berechnet: 3,33 g HCl.

b) Der Kolbeninhalt wurde durch fraktionierte Destillation im Vacuum untersucht. Die erste Fraktion ging bei 13 mm Druck und 150° über, die zweite bei 165°. Die

[1]) Annalen d. Chemie **226**, 13 [1884]

erste krystallisierte ich aus Chloroform um, sie zeigte den Schmelzpunkt 120°. Die feinen Nädelchen wurden beim Kochen mit Wasser in eine Substanz vom Schmelzpunkte 185° umgewandelt und als Bernsteinsäure identifiziert. Ich hatte 3,1 g Bernsteinsäureanhydrid erhalten. [Theorie 4,6 g].

Der 2. Destillationsanteil bestand aus 5,6 g Protocatechualdehydcarbonat, das durch den Schmelzpunkt und Kochen mit Wasser identifiziert wurde. Der daraus durch Verseifung erhaltene Protocatechualdehyd schmolz bei 154° und zeigte die bekannten Reaktionen. Die Ausbeute wurde hier einerseits durch die fraktionierte Destillation im Vacuum, andererseits durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Toluol vermindert.

δ) mit konzentrierter Schwefelsäure.

Als ein wesentlich anderer Vorgang stellt sich endlich die Umsetzung des Dichlorpiperonals mit konzentrierter Schwefelsäure dar, deren man sich ebenfalls zur Umwandlung der Gruppe $>C<^{Cl}_{Cl}$ in $>C:O$[1]) erfolgreich bedienen kann, wie bereits von Pauly[2]) dargelegt worden ist. Es fiel mir die Aufgabe zu den Verlauf dieser Reaktion nach Möglichkeit ebenfalls quantitativ zu verfolgen.

1. Anwendung von 1 Mol. konzentrierter Schwefelsäure.

8 g Dichlorpiperonal gab ich in einem Rundkölbchen mit $1^1/_6$ Mol., also 4,2 g konzentrierter Schwefelsäure zusammen. Eine Waschflasche mit 100 ccm Wasser war vorgeschaltet. Das Dichlorpiperonal löste sich mit olivengrüner Farbe. Die Reaktion beschleunigte ich durch Erwärmen mit einem Wasserbade auf 50°. Nach einiger Zeit trat Stillstand ein. Zur Titration der Salzsäure verbrauchte ich 32,7 ccm n — NaOH.

Berechnet für 2 HCl:	Gefunden:
2,6 g.	1,2 g.

[1]) Oppenheim Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft II **212** [1869].

[2]) Berichte der deutschen chem. Gesellchaft XL3 **3096** [1907].

2. Anwendung von 2 Mol. Schwefelsäure.

Nachdem wie der vorhergehende Versuch zeigte 1 Mol. Schwefelsäure zur vollständigen Umsetzung des Dichlorpiperonals nicht genügte, liess ich 2 Mol., das ist 6,2 g Schwefelsäure auf 6 g Dichlorpiperonal einwirken. Als die Reaktion wie im ersten Versuche beendet war, schieden sich dunkelrote Nadeln ab. Eine Probe wurde auf Ton gestrichen, um sie von überschüssiger Schwefelsäure zu befreien, sodann mit einem Gemenge gleicher Teile Aether und Schwefelsäure behandelt. Das Zwischenprodukt konnte so in reinem Zustande nicht gefasst werden, sondern es trat spontane Zersetzung zum cyclischen Kohlensäureester des Protocatechualdehydes ein, genau wie bei der Behandlung mit Wasser. Zur Titration der Salzsäure verbrauchte ich 48,2 ccm n—NaOH.

Berechnet für 2 HCl:	Gefunden:
1,97 g	1,74 g.

Ein Nebenversuch ergab, dass 6,2 g konzentrierter Schwefelsäure bei 50° 0,025 g Chlorwasserstoff lösen. Wenn man diesen Wert zu dem durch Titration gefundenen addiert, so erhält man 1,77 g HCl während 1,97 sich berechnen.

Aus den beiden Versuchen ist also klar ersichtlich, dass zur quantitativen Umsetzung des Dichlorpiperonals unbedingt 2 Mol. konzentrierte Schwefelsäure nötig sind.

Die schwefelsaure Reaktionsmasse wurde dann unter beständigem Umrühren auf Eis gegossen um eine Erwärmung zu vermeiden. Die Ausbeute an Carbonat, nachdem dasselbe nochmals aus Toluol umkrystallisiert war, betrug 4,2 g, berechnet 4,6 g; also 95% der Theorie.

ε) Einwirkung von Oxalsäure auf eine grössere Menge Dichlorpiperonal.

Bei kleineren Mengen aus Phosphorpentachlorid und Piperonal gewonnenem Dichlorpiperonal trocknete ich letzteres durch Lösen in Chloroform und Schütteln mit Chlor-

calcium. Hatte ich aber mehrere Hundert Gramm dargestellt, so trocknete ich um viel Lösungsmittel zu ersparen bei 90—100° unter vermindertem Druck. Die Ausbeute an absolut trocknem Dichlorpiperonal ist zwar etwas schlechter, doch wird sie durch Ersparung an Lösungsmittel wieder ausgeglichen.

500 g Dichlorpiperonal mischte ich gut mit 226 g [$1^1/_{10}$ Mol.] wasserfreier Oxalsäure, erhitzte die Masse in einem Anschützkolben mit kugeligem Ansatz im Paraffinbade auf 100° zum Schmelzen, steigerte die Temperatur allmählich auf 130° und behielt diese Temperatur bei. Die Flüssigkeit färbte sich bräunlich und alsbald begann unter starkem Aufschäumen eine regelmässige Gasentwickelung. Nach 3—4 Stunden liess die Gasentwickelung nach. Nun steigerte ich die Temperatur allmählich auf 160° und destillierte den Rückstand über. Das Protocatechualdehydcarbonat kochte bei 13 mm Druck und 162° (corr.) unzersetzt über. Unter gewöhnlichem Druck siedet dieser Körper sich wenig unter schwacher Braunfärbung zersetzend bei 289°. Trägt man während der Destillation dafür Sorge, dass das Destillat nicht erstarrt, sondern durch eine kleine untergestellte Bunsenflamme solange heiss gehalten wird, bis es keine Gasblasen mehr entwickelt, die nicht etwa von sich zersetzendem Carbonat, sondern von Oxalsäure herrühren, so ist das Destillat schliesslich fast oxalsäurefrei und wird es vollständig nach einer zweiten Destillation. Das noch flüssige, wasserhelle, das Aussehen von Benzaldehyd zeigende Produkt goss ich in die annähernd gleiche Menge heissen Toluols, woraus sich beim Abkühlen dicke Krystallkrusten absetzten. Die Ausbeute betrug 3,64 g cyclisches Carbonat, also 95 % der Theorie.

Aus sehr verdünnter Toluollösung krystallisiert der cyclische Kohlensäureester des Protocatechualdehyds zuweilen in schraubenartigen Gebilden. Die aus Chloroform umkrystallisierte Substanz bildete farblose, nach der vertikalen Achse prismatische, zuweilen auch oktaederähnlich

ausgebildete Krystalle bis zu 4 mm Länge und 2 mm Durchmesser. Sie zeigen die Formen: (110) (210) (010) (011) und (012).

Krystallsystem: rhombisch bipyramidal

a : b : c = 0,8503 . 1 : 0,5944.

	Gemessen:	Berechnet:
(010) : (110)	= 49° 44'	49° 38'
(010) : (011)	= 59° 26'	59° 15'
(110) : (011)	= 70° 25'	70° 40'
(010) : (012)	= 73° 25'	73° 25'
(010) : (210)	= 67° 20'	66° 58'

Herrn Dr. Chr. Heimbucher, Assistent am hiesigen mineralogischen Institut möchte ich auch an dieser Stelle für die Krystallmessungen den geziemenden Dank aussprechen.

Das Protocatechualdehydcarbonat will ich fortan abkürzend als cyclisches Carbonat bezeichnen im Gegensatz zu anderen Kohlensäureestern, von denen später noch die Rede sein wird. Der genannte Körper schmilzt bei 124° (corr.), besitzt in der Wärme schwachen Vanillegeruch, ist ziemlich leicht löslich in Chloroform, Aceton, Essigsäureanhydrid, Methylenchlorid, Eisessig, Alkoholen und schwer löslich in Tetrachlorkohlenstoff, Aether, Wasser und kalten Benzolkohlenwasserstoffen, mit denen es sich flüssig in der Hitze in allen Verhältnissen mischt.

0,1968 g Substanz gab 0,4221 g CO_2 und 0,0459 g H_2O.

Berechnet für: $C_8H_4O_4$	Gefunden:
C = 58,53 %	58,62 %
H = 2,43 %	2,60 %

Das Molekulargewicht des cyclischen Carbonates wurde in reinem, über Natrium getrockneten Benzol durch Siedepunktserhöhung bestimmt.

In 20 g Benzol löste ich 0,6438 g Substanz.
Die Siedepunktserhöhung betrug: 0,486°.

Berechnet für:
$C_8 H_4 O_4$
$M = 164$

Gefunden:
$M = 100 . \frac{26 . 0{,}6438}{20 . 0{,}486} = 172$
$M = 172.$

B. Reaktionen des cyclischen Kohlensäureesters vom Protocatechualdehyd.

I. Reaktionen des Kohlensäurerestes.

a) Verseifung des cyclischen Kohlensäureesters mit Wasser.

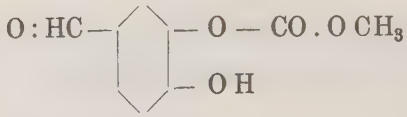
Schon bei mehrstündigem Stehen mit Wasser zersetzt sich das cyclische Carbonat allmählich unter Abspaltung von Kohlendioxyd. 5 g kochte ich mit gesättigter Kochsalzlösung ca. 10 Minuten. Unter Aufschäumen erfolgte Kohlensäureentwicklung und langsam Lösung. Aus der filtrierten Lösung schied sich allmählich ein in blendend weissen Nadeln krystallisierender Körper ab, der abgesaugt und auf Ton gepresst wurde. Er zeigte den Schmelzpunkt 154°. Fittig und Remsen[1]) gaben 150° an, während Wegscheider[2]) den Schmelzpunkt 153 – 154° fand. Eine wässerige Lösung gab auf Zusatz eines Tropfens Ferrichlorid eine intensive Grünfärbung, die mit Soda violett, dann rot wird. Zur weiteren Identifizierung des Körpers löste ich 1 g in 2 ccm Alkohol und setzte 1 g Phenylhydrazin zu. Nach mehrstündigem stehen erhielt ich das von Wegscheider[3]) beschriebene in gelben Tafeln krystallisierende Phenylhydrazon vom Schmelzpunkte 175°. Wenn man das cyclische Carbonat mit Alkalien behandelt, so geht es sofort in Lösung. Beim Ansäuern entwickelt die Lösung Kohlensäure und enthält dann Protocatechualdehyd.

---

[1]) Annalen der Chemie **159.** 149 [1871].
[2]) Monatshefte f. Ch. **14.** 382.
[3]) Monatshefte f. Ch. **17.** 245.

b) Einwirkung von Methylalkohol.

Bildung des Protocatechualdehyd-m-Kohlensäuremethylesters.



Analog wie die Aufspaltung der Carbonatgruppe beim Brenzkatechincarbonat[1]) verläuft dieselbe mit Methylalkohol beim Protocatechualdehydcarbonat. Ich kochte 20 g cyclisches Carbonat mit 70 ccm Methylalkohol 3 Stunden am Rückflusskühler, worauf ich den überschüssigen Alkohol am Wasserbade abdestillierte. Nach früheren Versuchen war der entstandene honigartige, hellgelbe Rückstand mit organischen Lösungsmitteln nur schwer zum Krystallieren zu bringen.

Jedoch erfolgte die Krystallisation leicht auf Zusatz von 40 ccm Wasser von 70° und nachfolgende Abkühlung unter ständigem Umrühren in Kältemischung. Der gebildete Körper krystallisierte plötzlich unter bedeutender Volumvergrösserung mit schwacher Rosafärbung aus. Nun pulverisierte ich die harte Masse und verrieb sie mit Wasser zu einem feinen Brei, saugte ab, trocknete im Vacuum über Schwefelsäure und krystallisierte aus 50%igem Alkohol um. Die Substanz kam in warzenartigen Gebilden, aus feinen Nädelchen bestehend, heraus und zwar zuerst ölig. Der offene Kohlensäuremethylester zeigte saure Reaktion, mit einem Tropfen Ferrichlorid eine violette Färbung, die beim Kochen in dunkle Grünfärbung überging. Nachdem ich die Substanz über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet hatte schmolz sie bei 96° (corr). 0,5 g des Kohlensäuremethylesters sind in 60 ccm Wasser von 15° löslich. Die erhaltene Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigester, Benzol, Chloroform, schwer löslich in

[1]) Einhorn Liebigs Annalen 300. 141 [1898].

Ligroin, Petroläther und Toluol. In Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe. Nach längerem Kochen mit Wasser trat Kohlensäureentwickelung ein. Die resultierende Lösung zeigte starke Grünfärbung mit Ferrichlorid.

0,2762 g Substanz gab 0,5592 g CO_2 und 0,1073 g H_2O.

Berechnet für: $C_9H_8O_5$	Gefunden:
C = 55,10 %	55,21 %
H = 4,08 %	4,35 %.

c) Destillation des m-Kohlensäuremethylesters vom Protocatechualdehyd unter vermindertem Druck.

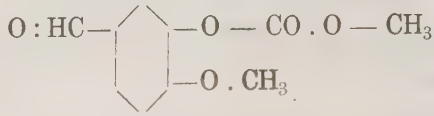
Rückbildung des cyclischen Carbonates.

8 g Metakohlensäuremethylester gab ich in einen Anschützkolben, brachte diese Menge im Paraffinbade zum Schmelzen und erhielt die rosarote Flüssigkeit etwa 20 Minuten unter beständigem Umschütteln auf 100°. Bei 169° und 14 mm Druck destillierte dann eine wasserhelle Flüssigkeit, die in der Vorlage erstarrte. Die Ausbeute betrug 5,5 g, entsprechend 79 % der Theorie. Ich schmolz das Destillat vorsichtig heraus und goss es in heisses Toluol. Da der Schmelzpunkt nicht genau mit dem des cyclischen Carbonates übereinstimmte, krystallisierte ich das Produkt nochmals aus Chloroform um. Darnach schmolz der Körper bei 123° (corr.) Ein geringer Teil des offenen Metakohlensäuremethylesters scheint unzersetzt mit überdestilliert zu sein, wodurch wahrscheinlich die Schmelzpunktsdepression bewirkt wurde.

0,2540 g Substanz gab 0,5468 g CO_2 und 0,0578 g H_2O.

Berechnet für: $C_8H_4O_4$	Gefunden:
C = 58,53 %	58,71 %
H = 2,43 %	2,54 %

d) Methylierungsversuche des m-Kohlensäuremethylesters vom Protocatechualdehyd.



Bei einem Vorversuche zeigte sich, dass die Methylierung mit Dimethylsulfat bei Anwesenheit von freiem Alkali nicht erfolgt, sondern es tritt Verseifung zu Protocatechualdehyd ein. Bessere Resultate wurden jedoch erzielt als ich bei Gegenwart von Natriumbicarbonat methylierte.

1. 3 g des m-Kohlensäuremethylesters löste ich in 100 ccm Aether, gab 2 g Dimethylsulfat und dann 25 ccm einer 15%igen Kaliumcarbonatlösung zu. Dann liess ich das Gemenge 5 Stunden an der Maschine schütteln. Schon nach kurzer Zeit trat Braunfärbung ein. Die ätherische Lösung hob ich nun im Scheidetrichter ab, trocknete mit geschmolzenem Chlorcalcium, filtrierte und verdampfte den Aether. Das zurückbleibende hellbraune Öl erstarrte beim Reiben mit dem Glasstab. Nun presste ich auf Ton, krystallisierte 2 Mal aus wenig 50%igem Methylalkohol um und erhielt eine in Nadeln krystallisierende Substanz vom Schmelzpunkte 121° (corr) und zwar 0,1 g. Dieselbe ist leicht löslich in Essigester und Chloroform, schwer löslich in Ligroin, Aether, Alkohol, Benzol und Toluol.

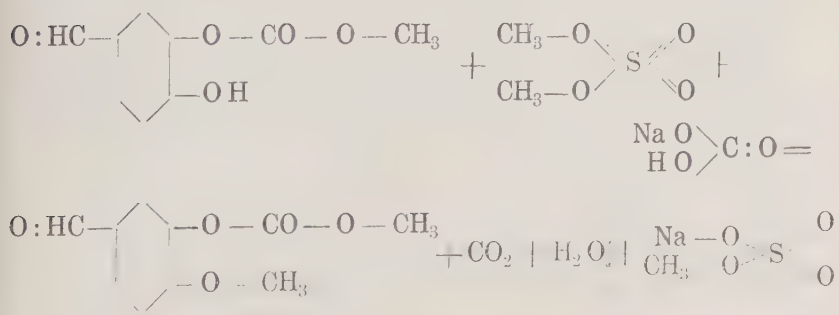
2. Bei diesem Versuche verwendete ich dieselben Mengen wie beim vorhergehenden und an Stelle der Pottaschelösung eine gesättigte Natriumbicarbonatlösung mit einem gleichzeitigen Überschuss an festem Bicarbonat. Nachdem sich gezeigt hatte, dass bei 0° keine Einwirkung erfolgt, liess ich 6 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur schütteln. Dabei entwickelte sich beständig Kohlendioxyd. Die Flüssigkeit färbte sich braun und sobald die Kohlensäureentwickelung zu Ende war, unterbrach ich den Versuch.

Die ätherische Lösung arbeitete ich wie im vorhergehenden Versuche auf. Ich erhielt denselben Körper vom Schmelzpunkte 121° (corr.) in einer Ausbeute von 1,3 g. Derselbe ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

3. Bei diesem Versuche verwendete ich 15 g m-Kohlensäuremethylester, 10 g Dimethylsulfat, 20 ccm Wasser und 15 g Natriumbicarbonat. Hier erhielt ich nach obiger Arbeitsmethode 4,5 g Ausbeute. Die Mutterlauge schied bei langem Stehen 3,2 g Protocatechualdehyd in braunen Krusten ab. Das Methylierungsprodukt ist in kochendem Wasser sehr schwer löslich, kommt aber beim Abkühlen in seidenglänzenden langen Nadeln wieder heraus.

4. 5 g m-Kohlensäuremethylester löste ich in 50 ccm absoluten Aether, gab 2,3 g Dimethylsulfat zu und versuchte durch Zutropfen von wasserfreiem Pyridin zu methylieren. Die Reaktion wurde unter Eiskühlung vorgenommen. Das Ausgangsmaterial kam beim Abdampfen der abgehobenen, ätherischen Lösung unverändert heraus.

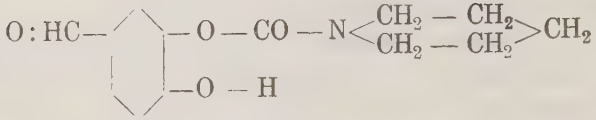
Bei meinen Methylierungsversuchen fand ich, dass ein Überschuss von Natriumbicarbonat günstig wirkt.



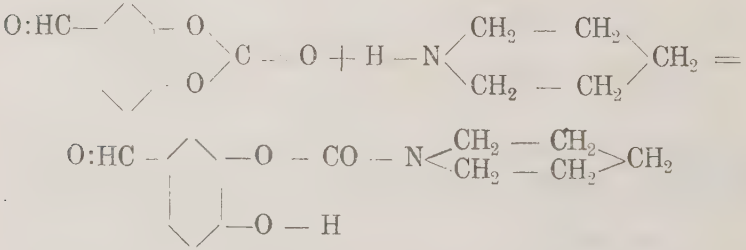
I. 0,2488 g Substanz gab 0,5189 g CO_2 und 0,0974 g H_2O.
II. 0,2063 g Substanz gab 0,4298 g CO_2 und 0,0940 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{10}H_{10}O_5$	I.	II.
C = 57,14 %	56,81 %	56,82 %.
H = 4,76 %	4,38 %	5,10 %.

e) Verhalten des cyclischen Carbonates gegen Piperidin.



2 g cyclisches Carbonat versetzte ich mit 2 Mol. also 2,06 g Piperidin. Unter starker Wärmeentwickelung und Gelbfärbung erhielt ich eine zähflüssige Masse. Dieselbe wurde in 7 ccm 50 %igem Alkohol nach längerem Schütteln und Zerdrücken gelöst. Dann versetzte ich solange mit verdünnter Salzsäure bis eben schwachsaure Reaktion eintrat. Das sich abscheidende lichtbraune Öl wurde durch Reiben mit dem Glasstab immer zäher und zuletzt fest, nach etwa 5 Minuten. Der resultierende gelblichweisse Körper war in einer Ausbeute von 2,7 g vorhanden. Zwei Mal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, schmolz er bei 123° (corr.) Das Piperidid spaltet beim Kochen mit verdünnter Salzsäure nur schwer Kohlensäure ab. In konzentrierter Salzsäure löst es sich glatt und entwickelt schon bei gelindem Erwärmen Kohlensäure. Ferner ist es leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether, Essigester, Chloroform, beim Kochen in Wasser, auch in Toluol, schwer löslich in Ligroïn.



I. 0,3095 g Substanz gab 0,7108 g CO_2 und 0,1665 g H_2O.

II. 0,1162 g Substanz gab 5,7 ccm Stickstoff [17°; 737,5 mm]

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{13}H_{15}NO_5$	I.	II.
C = 62,65 %	62,71 %	—
H = 6,02 %	6 02 %	—
N = 5,62 %	—	5,59 %

f. Methylierungsversuch des m-Carbopiperidid-esters.

4 g Piperidid vom cyclischen Carbonat löste ich in 50 ccm Methylalkohol, setzte dann soviel Wasser zu, dass eben keine Trübung eintrat, darauf 1 Mol. (2 g) Dimethylsulfat und 4 g Natriumbicarbonat. Nach zehnstündigem Schütteln an der Maschine hob ich die alkoholische Lösung ab und versetzte mit verdünnter Schwefelsäure bis zur schwachsauren Reaktion. Da sich das abgeschiedene, hellgelbe Öl nicht zum Krystallisieren bringen liess, kochte ich dasselbe mit 25 ccm 10 %iger Schwefelsäure 12 Stunden am Rückflusskühler. Die entstehende, weinrote Lösung filtrierte ich heiss von den gebildeten Harzen ab, kühlte das Filtrat mit Eiswasser und erzielte durch Reiben mit einem Glasstabe eine Krystallisation. Die gelbbraungefärbten Krystallnadeln kochte ich mit Ligroïn aus, um eventuell gebildetes Vanillin aufzufinden. Es war indessen keines vorhanden. Dagegen zeigte die gebildete Substanz, die ich nochmals aus Wasser umkrystallierte, alle Eigenschaften des Isovanillins. Sie schmolz bereits bei 116°, war ferner leicht löslich in Kaliumhydroxyd und Ammoniak, eine wässerige Lösung wurde mit Ferrichlorid nicht gefärbt. Ich hatte 0,1 g erhalten.

$$O:CH-C_6H_3\begin{cases}O-CO-N:C_5H_{10} & (3)\\ OH & (4)\end{cases} \xrightarrow[(CH_3)_2SO_4]{NaHCO_3} = O:CH-C_6H_3\begin{cases}O-CO-N:C_5H_{10} & (3)\\ O-CH_3 & (4)\end{cases}$$

$$O:CH-C_6H_3\begin{cases}O-CO-N:C_5H_{10} & (3)\\ O.CH_3 & (4)\end{cases} \xrightarrow{H_2O} O:CH-C_6H_3\begin{cases}OH & (3)\\ O.CH_3 & (4)\end{cases}$$

g) Verhalten des Protocatechualdehydcarbonates gegen Pyridin und Trimethylamin.

I. Pyridin.

Das cyclische Carbonat löst sich wasserhell in wasserfreiem Pyridin bei gelindem Erwärmen auf. Auf Zusatz von Wasser fällt das Carbonat wieder aus. Es hebt eine Kohlensäureentwickelung an, die bei Zugabe von mehr Wasser stärker wird. Also ist zur Verseifung mit Pyridin Anwesenheit von Wasser erforderlich.

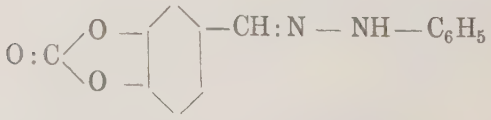
II. Trimethylamin.

Das cyclische Carbonat löst sich bei gewöhnlicher Temperatur mit citronengelber Farbe in einer 33%igen Lösung von Trimethylamin unter starker Wärmeentwickelung auf. Verdünnt man mit wenig Wasser und setzt dann verdünnte Schwefelsäure zu, so entwickelt sich Kohlendioxyd, ein Zeichen, dass das Trimethylamin sich mit der Kohlensäure des Carbonates verbunden hat. Dass diese Auffassung richtig ist, ergibt sich daraus, dass Trimethylaminlösung Kohlendioxyd absorbiert. Auf Zusatz von Schwefelsäure entweicht sie wieder. Durch Aussalzen mit Chlornatrium fiel ein weisser Körper aus, jedenfalls Protocatechualdehyd.

II. Reaktionen der Aldehydgruppe.

1. Verhalten des Protocatechualdehydcarbonates gegen Phenylhydrazin.

α) Einwirkung von 1 Mol. Phenylhydrazin.



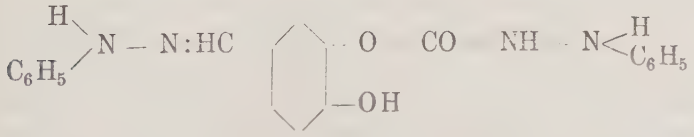
1 g feingepulvertes Protocarbonat löste ich in 5 ccm Eisessig unter gelindem Erwärmen, gab ein Mol. (0,65 g)

Phenylhydrazin zu und liess einige Zeit stehen. Nach etwa 3 Minuten fiel ein hellgelber Niederschlag aus, der abgesaugt, getrocknet und nochmals aus 6 ccm Eisessig umkrystallisiert wurde. Ich erhielt 1,5 g Rohprodukt. Beim Erwärmen ist der Körper in Eisessig spielend löslich, bei gewöhnlicher Temperatur kommt derselbe in lichtgelben Kryställchen wieder heraus. In reinem Zustande schmolz die Verbindung bei 177° (corr.) Nach langem Stehen zersetzt sie sich allmählich, indem sie dunkelbraun wird. Zur Elementaranalyse liess ich die Substanz zwei Tage im Vacuum über Natronkalk stehen. Dieses Phenylhydrazon ist leicht löslich in Essigester und Toluol, schwer löslich in Alkohol, Benzol, Aether Chloroform, Petroläther und Ligroin.

I. 0,1744 g Substanz gab 0,4236 g CO_2 und 0,638 g H_2O.
II. 0,2377 g Substanz gab 22,8 ccm Stickstoff (17°; 754 mm).

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{14}H_{10}O_3N_2$	I.	II.
C = 66,14 %	66,24 %	
H = 3,94 %	4,09 %	—
N = 11,02 %	—	11,18 %

β) Einwirkung von 2 Mol. Phenylhydrazin.



Ich löste 1 g cyclisches Carbonat in 5 ccm Eisessig und gab tropfenweise 2 Mol. (1,31 g) Phenylhydrazin zu. Dabei trat starke Erwärmung ein und nach 2 Minuten schied sich ein in weissen Blättchen krystallisierender Niederschlag ab. Die Ausbeute an Rohmaterial betrug 1,9 g. Zur weiteren Reinigung krystallisierte ich das Produkt aus 36 ccm Eisessig um und trocknete im Vacuum über Natronkalk. Diese Verbindung ist demnach in heissem Eisessig viel schwerer löslich als die oben beschriebene und zeigte den

Schmelzpunkt 186° (corr.) Erst wenn 2 Moleküle Phenylhydrazin in Reaktion treten erfolgt also die Aufspaltung der Kohlensäuregruppe.

Die Verbindung ist leicht löslich in Essigester, Alkohol, Benzol, Methylalkohol, schwer löslich in Chloroform, Toluol, Aether und Ligroin.

I. 0,1131 g Substanz gab 0,2752 g CO_2 u. 0,05242 g H_2O.
II. 0,1780 g Substanz gab 24,2 ccm Stickstoff (748,5 mm; 19°)

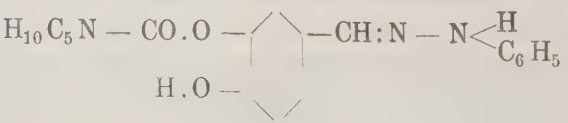
Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{20}H_{18}O_3N_4$	I.	II.
C = 66,29 %	66,36 %	—
H = 4,97 %	5,15 %	—
N = 15,46 %	—	15,63 %

γ) Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dichlorpiperonal.

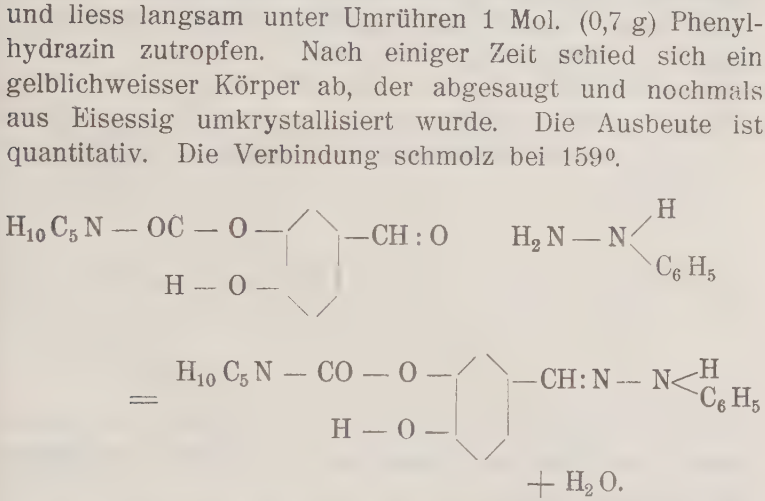
1 g Dichlorpiperonal löste ich unter gelindem Erwärmen in 10 ccm Eisessig, setzte 1 Mol. (0,49 g) Phenylhydrazin in 5 ccm Eisessig tropfenweise zu und saugte dann die gebildeten, gelblichen Blättchen ab. Nach sorgfältigem Trocknen machte ich eine Stickstoffbestimmung, die annähernd auf salzsaures Phenylhydrazin stimmte, dessen Eigenschaften die Verbindung auch zeigte.

2. 3 g Dichlorpiperonal löste ich in ca. 30 ccm Ameisensäure und gab 1,47 g Phenylhydrazin in 10 ccm Ameisensäure unter beständigem Umschütteln langsam zu. Nach 24stündigem Stehen verdampfte ich im Vacuum. Hierbei ist eine Einwirkung nicht erfolgt, denn das Dichlorpiperonal kam unverändert vom Schmelzpunkte 95° aus der Reaktion.

2. Einwirknng von Phenylhydrazin auf das Piperidid des Protocatechualdehydcarbonates.



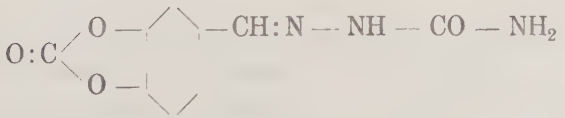
1,6 g Piperidid vom cyclischen Carbonat löste ich in 5 ccm Eisessig unter schwachem Erwärmen am Wasserbade und liess langsam unter Umrühren 1 Mol. (0,7 g) Phenylhydrazin zutropfen. Nach einiger Zeit schied sich ein gelblichweisser Körper ab, der abgesaugt und nochmals aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Verbindung schmolz bei 159°.



0,1720 g Substanz gab 19,1 ccm Stickstoff (750 mm; 16°).

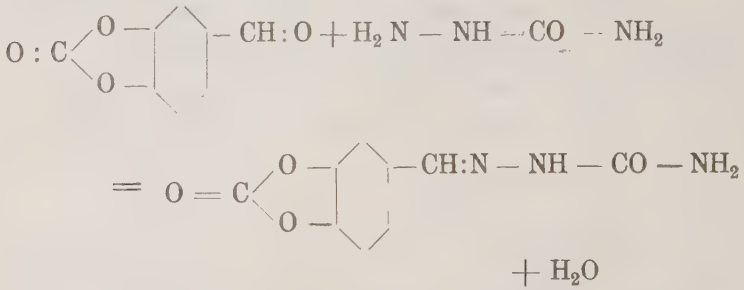
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{19}H_{21}O_3N_3$	
$N = 12{,}68\,\%$	$12{,}91\,\%$

3. Verhalten des cyclischen Carbonates gegen Semicarbazid.



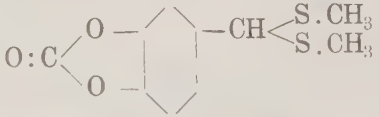
Da ich das salzsaure Salz des Semicarbazides hatte, so musste ich dasselbe zum essigsauren umsetzen indem ich 4 g der salzsauren Verbindung in 30 ccm Eisessig löste, 3,8 g geglühtes und wasserfreies Natriumacetat zufügte und mehrere Stunden stehen liess. Nun filtrierte ich vom gebildeten Chlornatrium ab und erhielt eine klare Lösung. Hierauf gab ich diese Lösung langsam zu einer solchen von 3 g cyclischem Carbonat in 20 ccm Eisessig. Nach

einigen Sekunden fiel ein weisser Körper aus, der abgesaugt und nochmals aus Eisessig umkrystallisiert wurde. Das Produkt schmolz bei etwa 220° unter starker Zersetzung und Verkohlung.



Die Verbindung ist in allen organischen Lösungsmitteln wie Chloroform, Essigester, Alkohol, Benzol, Aether sehr schwer löslich.

4. Einwirkung von Methylmerkaptan auf Protocatechualdehydcarbonat.



30 g über geglühtem Kaliumcarbonat gut getrocknetes Methylmerkaptan brachte ich mit 15 g cyclischem Carbonat zusammen und stellte das Gefäss in Kältemischung. Zur Kondensation leitete ich sorgfältigst getrockneten Chlorwasserstoff ein. Nach etwa fünf Miuuten erfolgte unter Erwärmen eine lebhafte Einwirkung wobei sich unter heftigem Aufkochen des Merkaptans eine ölige, dicke Flüssigkeit bildete. Die Reaktionsmasse sättigte ich mit Chlorwasserstoff und liess dann 20 Minuten stehen. Dabei erfolgte Trennung in zwei Schichten. Das überschüssige Merkaptan liess ich bei gewöhnlicher Temperatur herauskochen. Die obere Flüssigkeitsschicht goss ich unter strengstem Feuchtigkeitsabschluss mit Chlorcalciumröhren,

in einen Anschützkolben durch Verbindung beider Gefässe ab. Die wasserhelle Flüssigkeit wurde bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum von den letzten Spuren von Merkaptan befreit. Der dickflüssige Rückstand färbte sich beim Anwärmen rot und destillierte konstant bei 222° (corr. 223°) und 15 mm Druck (Bad 230°) in Form einer salmroten, zähflüssigen Substanz mit orangeroten Dämpfen über. Da die erhaltene Verbindung noch ziemlich stark nach Merkaptan und Dimethylsulfid roch, destillierte ich sie ein zweites Mal bei einer Badtemperatur von 225°, einer Innentemperatur von 215° (216° corr.) und 13,5 mm Druck über. Nur geringe Zersetzung fand dabei statt. Der Rückstand im Kolben betrug 1,5—2 g. Die Ausbeute betrug 21 g.

Die Verbindung bildet ein salmrotes Öl, das beim Aufbewahren Merkaptan und Dimethylsulfid entwickelt und nach beiden riecht. Sie löst sich in Alkalien mit tiefroter Farbe. Die Lösungen werden beim Ansäuern wieder hellgelb. Diese Schwefelverbindung gibt in Methylalkohol gelöst beim Einleiten von Chlorwasserstoff keine Färbung. Nach längerem Einleiten wird die Lösung schwach rot. Die Thioverbindung ist leicht in Aether, schwer in Alkohol löslich. In kochendem Wasser ist das Öl so gut wie unlöslich und wird bei anhaltendem Kochen kaum verändert. Wird die alkoholische Lösung mit wenig Soda versetzt, so wird sie intensiv kanariengelb, mit viel Soda rotorange. Die Affinität zur Faser ist sehr gering. Seide und Wolle wurden kaum angefärbt, Mordants spurenweise.

I. 0,1275 g Substanz gab 0,2311 g CO_2 und 0,0490 g H_2O.
II. 0,2844 g Substanz gab 0,5512 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{10}H_{10}O_3S_2$	I.	II.
C = 49,58 %	49,43 %	—
H = 4,13 %	4,30 %	—
S = 26,45 %	—	26,58 %

Wegen ihres unangenehmen Geruches hatte ich diese Schwefelverbindung eingeschmolzen. Als ich das Einschmelz-

rohr nach etwa drei Monaten öffnete, kam das Öl plötzlich zum Krystallisieren. Die ganze rosenrote Masse strich ich auf Ton und krystallisierte sie dann aus gleichen Teilen Benzol und Ligroïn um. Zuerst krystallisierte die Hauptmasse in grossen, durchsichtigen Krystallindividuen vom Schmelzpunkt 56,5° (corr.). Die Mutterlauge schied noch einen zinnoberroten, in Nädelchen krystallisierenden bei 117° (corr.) schmelzenden Körper ab. Das feste Merkaptol ist beim Erwärmen in Alkohol löslich, fällt beim Verdünnen mit Wasser milchig aus. Die verdünnte alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Soda erst gelb, nach etwa zwei Minuten kirschrot. Auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure entwickelte sich Kohlendioxyd und Merkaptan. Mit Ammoniak färbt sich die Lösung schwach gelb. Die Verbindung ist in Essigester, Aceton, Chloroform, Aether leicht löslich, schwerer in Ligroïn und Alkohol, doch leicht beim Erwärmen. In Wasser ist sie unlöslich und schmilzt beim Kochen. Dabei tritt Dimethylsulfidgeruch auf. Das feste Merkaptol siedet mit farblosem Dampf im Vacuum über, also war die obige Färbung durch den 2. Körper bedingt.

Herr Gymnasiallehrer Kraus war so liebenswürdig, mir in dankenswerter Weise die Krystallmessungen zu machen.

Die Krystalle sind 2—3 mm dick, krystallisieren monoklin und besitzen tafelförmigen Habitus. Es treten folgende Flächen auf: (001) $(00\bar{1})$; (101) $(\bar{1}01)$; (100); (111) $(\bar{1}11)$ $(\bar{1}\bar{1}1)$ $(1\bar{1}1)$; $(\bar{1}13)$ $(\bar{1}\bar{1}3)$; $(\bar{2}04)$.

5. Verseifung des Merkaptols vom Protocarbonat.

I. Vorversuch: Das in Aether gelöste Merkaptol wurde mit verdünnter Natronlauge geschüttelt. Dabei geht es erst mit gelber, dann mit dunkelbraungelber Farbe in Lösung. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure entweicht reichlich Kohlendioxyd. Ich konnte ein kräftig orangegelbes Öl mit Aether extrahieren, das mit Natriumsulfat getrocknet wurde. Nach Verdampfung des Aethers blieb

ein orangerotes, dickflüssiges Öl zurück, in Petroläther und Wasser so gut wie unlöslich. Die alkalischen Lösungen sind gegen Luftsauerstoff sehr empfindlich und färben sich rasch schmutzig braun.

II. 5 g des salmroten Merkaptols wurden in 50 ccm Aether gelöst und mit 10 ccm 20%iger, mit Wasser auf 50 ccm verdünnter Natronlauge geschüttelt bis die Aetherlösung farblos war. Die Luft war aus dem Schütteltrichter durch Einleiten von Leuchtgas verdrängt worden. Die Lösung färbt sich erst dunkelblutrot und wird später gelbbraun.

Dann gibt man 25 ccm 10%iger Schwefelsäure, die zuvor mit Wasser auf 50 ccm verdünnt wird, zu. Nun entwickeln sich Ströme von Kohlendioxyd und Merkaptan. Die alkalische Lösung verfärbte sich in Berührung mit Luft sehr rasch. Zuerst bildet sich vielleicht ein Alkalisalz und dann erst scheint die Verseifung einzutreten. Unter Erwärmung färbt sich die Lösung braun. [Auffallend trat bei dieser Reaktion ein starker Geruch nach Vinylalkohol auf.]

Die hellblutrote Lösung des freien Phenols in Alkohol wird durch starke Basen vertieft, auch bereits deutlich durch Ammoniak [orangerot], dagegen durch Pyridin in nicht merklicher Weise, am stärksten durch Ätzalkalien. Durch Sodalösung tritt Orangefärbung ein, mit Bleiacetat fällt ein gelber Niederschlag aus, mit Baryumhydroxyd ein braunoranger Niederschlag.

6. Kondensationsversuche des Protocatechualdehydcarbonates mit Aceton und Acetalisierungsversuch.

I. 1 Mol. feingepulvertes cyclisches Carbonat löste ich in 5 ccm Eisessig, gab 1 g Aceton zu und leitete trockenen Chlorwasserstoff ein bis zur Sättigung. Da sich das Carbonat leicht ausschied, setzte ich nochmals 10 ccm Eisessig zu. Zuerst trat Gelbfärbung ein, die nach 20 Minuten in dunkle Rotfärbung übergeht. Nach tagelangem Stehen hatte sich ein blauschwarzer, krystallisierter Körper abgeschieden.

Auf Ton gestrichen und mit Aceton gewaschen nahm er die Farbe des roten Phosphors an. In Soda ist er beim Kochen löslich. Auf Zusatz einer Säure wird die Lösung gelbbraun und es fällt ein grünlich gefärbtes Produkt aus. Krystallisiert man die Substanz aus Eisessig um, so schmilzt sie bei 228—229°. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit roter, grün fluorescierender Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser wieder verschwindet. In konzentrierter Salzsäure löst sich der Körper farblos auf; hatte man ihn zuvor in Eisessig gelöst, so tritt intensive, fuchsinrote Färbung ein. Erhitzt man den violettschwarzen Körper, so wird er hellgelb indem er seine ursprüngliche Farbe dauernd verliert. Die Elementaranalysen stimmten nicht auf einen einheitlichen Körper.

II. Dieselbe Menge wie in dem oben beschriebenen Versuche an cyclischem Carbonat löste ich in 35 ccm Aceton und leitete bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein. Zuerst trat Rot-, dann Braunfärbung ein. Der nach 24stündigem Stehen in schwarzen Blättchen sich abscheidende Körper wird beim Waschen mit Aceton grün. Gegen Lösungsmittel zeigt diese Substanz dieselben Eigenschaft wie die des obigen Versuches. Mit verschiedenen Salzlösungen wird die Faser intensiv gefärbt. Beim Erhitzen auf 120—140° wird diese Verbindung gelb und schmilzt dann bei 245°.

III. Ich versetzte 15 g cyclisches Carbonat mit einer gesättigten Lösung von Chlorwasserstoff in Methylalkohol. Zunächst tritt Gelbfärbung ein, die momentan in eine dunkelrote, carmoisinrote Nüance umschlägt. Allmählich geht der cyclische Kohlensäureester vollkommen in Lösung. Nun dampfte ich den Methylalkohol im luftverdünntem Raume ab und destillierte bei höherer Temperatur. Unter Zersetzung und heftigem Schäumen kam ein grosser Teil des in die Reaktion gegangenen Carbonats wieder heraus. Aus heissem Toluol krystallisiert schmolz es bei 122°. Ein neues Reaktionsprodukt konnte nicht gefasst werden.

7. Einwirkung von Magnesiumjodmethyl auf Protocatechualdehydcarbonat nach Grignard.

I. Einwirkung von 1 Mol. Magnesiumjodmethyl.

a) bei gewöhnlicher Temperatur.

1. 1,9 g Magnesium, 11 g Jodmethyl und 50 g absoluten Aether liess ich aufeinander einwirken, filtrierte die entstandene Lösung rasch in einen Tropfrichter und liess dieselbe zu einer Lösung von 10 g cyclischem Carbonat in 70 g Chloroform und 50 g absoluten Aether unter Umschütteln tropfenweise fliessen. Unter Erwärmung, die ich durch Wasserkühlung mässigte, fiel eine gelbliche Masse aus Nach 2 stündigem Stehen saugte ich rasch ab und wusch mit heissem Chloroform und dann mit absolutem Aether aus. Im feuchten Zustande färbt sich die Substanz leicht grün und schwarz. Die anhaftenden Lösungsmittel liess ich im Vacuumexsiccator soweit wie möglich verdampfen, sodass 26 g Rohprodukt übrig blieben. Nun mischte ich mit 10 g Kupferpulver und erhitzte das Gemenge langsam in einer Kupferretorte unter vermindertem Druck. Das anfangs schlechte Vacuum stieg allmählich auf 40 mm. Die Badtemperatur erreichte im Laufe einer Stunde 240°. Nur einige bräunlich gefärbte Tropfen destillierten über. Beim Öffnen der Retorte war eine violettrote Substanz zurückgeblieben, die sich in kalter verdünnter Schwefelsäure mit hellroter Farbe löste. Nun entfärbte ich mit wenig Zinkstaub, filtrierte, schüttelte 8 mal mit Aether aus, trocknete die ätherische Lösung mit Chlorcalcium und dampfte das Lösungsmittel im Vacuum ab. An der Luft wurde die ätherische Lösung leicht rot. Ich erhielt unveränderten Protocatechualdehyd und zwar 5,4 g.

2. Bei diesem Versuche wendete ich dieselben Gewichtsverhältnisse wie im vorgehenden an. Doch zersetzte ich die entstandene Verbindung mit auf ihr doppeltes Volumen verdünnte Schwefelsäure bei Gegenwart von Eis und Aether unter heftigem Umrühren. Die ätherische Lösung wurde abgehoben, die restierende Flüssigkeit noch 6 mal

mit je 5 ccm Aether ausgeschüttelt. Nun schüttelte ich die gesamte, braungelbe Aetherlösung ca. 8 Mal mit je 4 ccm Wasser aus bis zur neutralen Reaktion und trocknete über Chlorcalcium. Die wässerige Lösung zeigte starke Jodreaktion. Darauf wird die Aetherlösung filtriert, das Lösungsmittel verdampft und im Vacuum destilliert. Bei 130° gehen einige Tropfen einer hellgelben Lösung über, bei 170° eine Flüssigkeit, die in der Vorlage erstarrt. Das Destillat roch stark nach Vinylbrenzkatechincarbonat und bestand hauptsächlich aus unverändertem Protocatechualdehydcarbonat.

b) bei höherer Temperatur.

10 g Carbonat löste ich in 200 ccm Xylol, erhitzte zum Kochen und liess durch einen Tropftrichter eine filtrierte Magnesiumjodmethyllösung in 50 ccm trockenem Xylol tropfenweise zufliessen. Der entstandene hellbraune Körper wurde wie oben bei Toluol mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Die ätherische, getrocknete Lösung destillierte ich nach Verdampfung des Aethers im Vacuum. Bei 12 mm Druck und 140° Temperatur ging 1 g eines hellgelbgefärbten Öles über, das stark nach Vinylbrenzkatechincarbonat roch. Die wässerigen Lösungen zeigten starke Brenzkatechinreaktion.

II. Einwirkung von 2 Mol. Magnesiumjodmethyl.

2,97 g Magnesium wurden in 70 g absol. Aether und 18,17 g ($2^1/_{10}$ Mol.) Jodmethyl gelöst. Diese Lösung verdünnte ich noch mit 100 ccm trocknem Chloroform und brachte sie in einen Kolben, der mit Rührwerk, Tropftrichter und Thermometer versehen war. Durch den Tropftrichter liess ich 10 g Carbonat in 100 ccm Chloroform gelöst zufliessen. Bei der Reaktion wurde mit Kältemischung gekühlt, so dass die Innentemperatur — 2° zeigte. Die schwach gelbe krystallinisch abgeschiedene Masse liess ich vor Feuchtigkeit geschützt über Nacht in Eis stehen. Unter Kühlung mit Kältemischung liess ich nun 100 ccm 5%iger Schwefel-

säure zufliessen. Die gebildete hellgelbe Aetherchloroformlösung setzte sich zu Boden. Die obenstehende Flüssigkeit hob ich ab und schüttelte sie nochmals mit 5 ccm Aether aus. Sie zeigte mit salpetriger Säure starke Jodreaktion. Die gesamte ätherische Lösung wurde 2 Mal mit viel Wasser ausgeschüttelt, dann mit 25 ccm Wasser + 25 ccm Natriumbisulfitlösung, darauf 2 Mal mit je 30 ccm Wasser, alsdann mit wenig Natriumbicarbonatlösung, endlich noch 6 Mal mit je 30 ccm Wasser bis zur neutralen Reaktion. Die so erhaltene ätherische Lösung trocknete ich sorgfältigst über Chlorcalcium, filtrierte und dampfte die Lösungsmittel im Vacuum unter Erwärmen mit Wasser von 25° ab. Das zurückbleibende braungelbe Öl wog 3,4 g, war in Aether sehr leicht löslich und krystallisierte nach mehrtägigem Stehen in roten Nadeln.

8. Verhalten des cyclischen Carbonates gegen Essigsäureanhydrid.

3 g Carbonat kochte ich mit 10 g Essigsäureanhydrid 3 Stunden am Rückflusskühler. Nach Verdampfung der Flüssigkeit hinterblieb das cyclische Carbonat unverändert. Demnach kann man Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel verwenden, da es selbst bei langem Kochen nicht auf das Carbonat einwirkt.

C. Weitere Versuche am Protocatechualdehyd und an verwandten Verbindungen.

1. Darstellung der Baryumverbindungen von Protocatechualdehyd und Brenzkatechin.

a) Titration von Protocatechualdehyd mit Natronlauge in Aethylalkohol.

Gelöst wurden 0,345 g Protocatechualdehyd.

Für 1 Na berechnet sich 2,5 ccm normal-Natriumhydroxyd. Der Titer meiner Lösung war 1,16, also benötigte ich 2,15 ccm. Bis 2,15 ccm meiner Natronlauge [F = 1,16] zugeflossen waren, blieb die Lösung mattgelb. Auf Zusatz

eines weiteren Tropfens Natriumhydroxyd trat sofort deutlicher Umschlag nach eigelb ein. In wässeriger Lösung war der Umschlag weniger scharf. Man kann das sowohl mit 1 Mol. als mit 2 Mol. Alkali entstehende Salz isolieren, wenn man statt Alkali Barythydrat verwendet.

b) Versuche mit Barytlösung.

1. Monobaryumsalz.

Setzt man zu einer Lösung von 0,7 g Protocatechualdehyd in 10 ccm Alkohol gelöst von einer Barytlösung, die der Titration zufolge sich als 1,835-normal erwies und von der sich zur Bildung von einem Monobaryumsalz 1,38 ccm theoretisch berechnen, einen ccm tropfenweise unter stetem Umrühren zu, wobei man sorgfältig darauf achtet, dass der im ersten Moment entstehende eigelbe Niederschlag wieder verschwindet, so lässt die Lösung alsbald einen kaum gefärbten Niederschlag fallen, der in kaltem Wasser leicht löslich ist. Man kann die Reinheit des Niederschlages an seiner Leichtlöslichkeit in Wasser kontrollieren, denn wenn nur geringe Mengen des gelben Körpers mitgefallen sind, so bleiben sie ungelöst zurück. Eine Baryumbestimmung stimmte indessen nicht genau auf ein Monobaryumsalz. Ich fand zu viel Baryum.

2. Neutrales Baryumsalz.

Zu einer überschüssigen kalt gesättigten Barytlösung gab ich eine filtrierte, alkoholische Protocatechualdehydlösung, die vorher aufgekocht war. Im ersten Moment entsteht eine goldgelbe Lösung. Der allmählich sich bildende, in Schuppen niederfallende, eigelbe, glänzende Niederschlag wurde abgesaugt, zweimal mit halbgesättigter Barytlösung ausgewaschen, dann mit 30 % Alkohol enthaltende halbgesättigter Barytlösung, alsdann mit 60 %igem Alkohol, endlich mit absolutem Alkohol und absolutem Aether. Nun wurde bei 105° unter Abschluss kohlendioxydhaltiger Luft getrocknet.

Das eigelbe Baryumsalz wurde 2 Stunden im Vacuum getrocknet, dann erfolgte Trockenbestimmung.

	nach dem Trocknen:	Gew.-Diff.:	% der Gew.-Ab.
I. t = 100°; Zeit 30'; 0,2086 g Substanz:	0,2059 g,	0,0027 g;	1,29.
II. t = 110°; Zeit 30'; 0,2079 g Substanz:	0,2056 g;	0,0023 g;	1,10.
III. t = 120°; Zeit 2 h; 0,1968 g Substanz:	0,1948 g;	0,0020 g;	1,16.
		Gewichtskonstanz	

Aus den Zahlen folgt, dass die Gewichtsdifferenz lediglich nur von geringen Mengen anhaftenden Wassers herrührt.

I. 0,2059 g Substanz gab 0,1558 g $BaSO_4$.
II. 0,2056 g „ „ 0,1553 g $BaSO_4$.
III. 0,1998 g „ „ 0,1529 g $BaSO_4$.

Berechnet für	Gefunden:		
$C_7H_6O_3 . Ba(OH)_2$	I.	II.	III.
Ba = 44,33 %	44,54 %	44,56 %	44,61 %.

Da das Salz in siedendem Wasser zu schwer löslich ist und die Gefahr der Dissociation bestand, denn es reagiert mit Wasser befeuchtet alkalisch, so wurde es roh analysiert.

I. 0,2016 g Substanz verlor nach dreistündigem Erhitzen bis zur Gewichtskonstanz bei 160—170° 0,0228 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden:
$2H_2O$ = 11,65 %	11,31 %.

II. Erhitzt man dagegen nur etwa 5—10 Minuten auf ca. 160°, so zeigt sich, dass die Masse genau ein Molekül Wasser verloren hat. Das gelbe Salz färbte sich dabei plötzlich orange und nachdem es gleichmässig seine Farbe verändert hatte, wurde von Neuem das Gewicht bestimmt und durch Gewichtskonstanzprobe kontrolliert.

0,1948 g Substanz verlor bei 160° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt 0,0118 g Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
1 aq. = 5,81 %	6,05 %

Das orangefarbige Salz wird bei der Berührung mit Wasser wieder eigelb, nimmt also seine ursprüngliche Farbe wieder an. Versucht man durch höheres Erhitzen weiteres Wasser abzuspalten, so fängt die Substanz an sich unter Braunfärbung zu zersetzen.

b) Zur Darstellung der Baryumverbindung vom Brenzcatechin lässt man eine alkoholische Lösung desselben in eine überschüssige, kalt gesättigte Barytlösung fliessen. Die Operation muss sehr rasch gemacht werden, da die entstehende Verbindung an Luft ganz unbeständig ist und leicht graugrün und später schwarz wird. Man tut am besten die Gefässe sofort von der Berührung mit Luft abzuschliessen. Der weisse Niederschlag wird abgesaugt, mit $^1/_2$ gesättigter Barytlösung, mit 30%igem, 60%igem, absolutem Alkohol und endlich mit absolutem Aether gewaschen, auf Ton gestrichen und sofort in den Vacuumexsiccator gebracht. So hat die Verbindung ein metallglänzendes, silberweisses Aussehen und krystallisiert in Blättchen.

0,2560 g Substanz gab 0,2424 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4O_2Ba$	
Ba = 55,99%	55,78%.

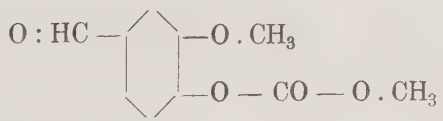
2. Methylierungsversuch des Baryumsalzes vom Protocatechualdehyd.

15 g des bei 105° getrockneten, äusserst fein pulverisierten, gelben Baryumsalzes des Protocatechualdehyds schlemmte ich in 50 g über Natrium getrockneten Benzol auf, gab etwas mehr als 1 Mol. (6,5 g) Dimethylsulfat zu und kochte etwa 15—18 Stunden am Rückflusskühler im Wasserbade. Beim Erkalten des Reaktionsgemisches schieden sich Krystalle ab. Die Umsetzung verlief anfangs langsam, später bedeutend rascher. Bei längerem Kochen trat starke Dunkelfärbung von partiell eingetretener Verkohlung auf. Es ist darauf zu achten, vollkommen reines, absolut schwefelsäure-

freies Dimethylsulfat zu verwenden. Die Reaktionsmasse kochte ich nun etwa 5 mal mit je 20 ccm Benzol aus, filtrierte, dampfte das Gesamtfiltrat im Vacuum bei 50° ab und kochte den zurückbleibenden Krystallbrei 5 mal mit je 15 ccm Ligroin aus. Der Rückstand wurde mit Wasser und wenig Tierkohle gekocht. Das Filtrat schied 2 g einer in weissen Nadeln krystallisierenden Substanz vom Schmelzpunkt 116° ab, die als Isovanillin identifiziert wurde. Die Ligroinlösung dampfte ich im Vacuum zur Trockne, nahm mit Äther auf und schüttelte mit wenig Natriumhydroxyd aus. Aus dem sich abscheidenden Natriumsalz des Vanillins schied ich Vanillin mit der äquivalenten Menge verdünnter Schwefelsäure ab. Ich erhielt 2 g Vanillin vom Schmelzpunkte 80°. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdampfen ein gelbliches Öl, das beim Reiben erstarrte. Auf Ton gepresst und getrocknet schmolz die Substanz bei 43°, war alkaliunlöslich und ich konnte sie als Veratrumaldehyd identifizieren. Ausbeute = 1 g.

Bei einem weiteren Versuche, das wasserfreie bei 200—220° getrocknete Baryumsalz mit Dimethylsulfat zu methylieren zeigte sich, dass die Reaktion wesentlich im Sinne obiger Beschreibung verlief, jedoch bedeutend langsamer. Nach 3tägigem Kochen am Rückflusskühler waren nur Spuren des Ausgangsmateriales methyliert.

3. Darstellung von Vanillinparakohlensäuremethylester.

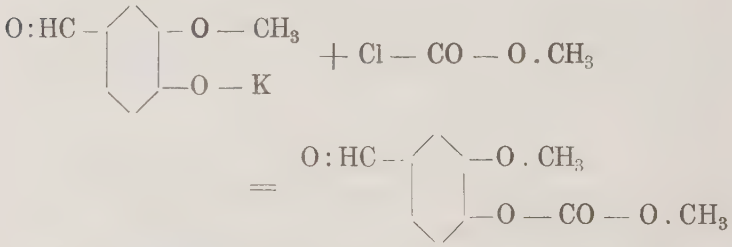


Analog dem p-Kohlensäureäthylester[1]) des Vanillins stellte ich den Methylester folgendermassen her.

Zu 3 g Vanillin in 15 g Methylalkohol gelöst wurden 1,2 g in wenig Wasser gelöstes Kaliumhydroxyd gegeben,

[1]) Zinner & Co. D. R. P. 101684.

wobei sich ein weisser Körper, das Vanillinkaliumsalz abscheidet. Nach dem Erkalten lässt man 2,08 g Chlorkohlensäuremethylester tropfenweise zufliessen. Dies geschieht unter Erwärmung, wobei zur Vermeidung von Verlusten ein Rückflusskühler aufgesetzt wird. Nachdem die Mischung noch 5–6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt ist [unter Chlorkaliumabscheidung] lässt man erkalten, fällt das gebildete Produkt mit Wasser und lässt in der Kälte krystallisieren. Die Krystalle werden abgesaugt, aus wenig 50%igem Methylalkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute an analysenreinem Produkt betrug 2,7 g, das entspricht 66 %. Der Körper schmilzt bei 91,5° (corr.) und löst sich leicht in Chloroform, Toluol, Benzol, Essigester, schwer in Ligroin und Petroläther.



0,3300 g Substanz gab 0,6917 g CO_2 und 0,1516 g H_2O.

Berechnet für: $C_{10}H_{10}O_5$	Gefunden:
C = 57,14 %	57,16 %
H = 4,76 %	5,10 %

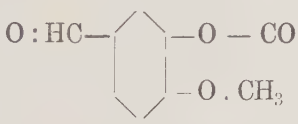
Der Äthylester ist schon bekannt und wurde von Zinner dargestellt.

4. Darstellung von Isovanillin.

25 g Protocatechualdehyd und 12,1 g Kaliumhydroxyd wurden in 143 g Alkohol gelöst, 30 g Jodmethyl zugegeben und 4 Stunden bei 80–90° am Wasserbade erhitzt unter Anwendung eines Rückflusskühlers. Nachdem der Alkohol abdestilliert ist, wird der Rückstand in 150 ccm

Wasser gelöst, filtriert, mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und die Lösung mit viel Aether ausgeschüttelt. Wenn die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet ist, filtriert man, dampft den Aether ab wobei sich eine krystallinische Masse abscheidet, die von der braunen Mutterlauge abgesaugt und nochmals aus Wasser umkrystallisiert wird. Sie schmilzt bei 116°. Der braune Rückstand, den ich aus der Mutterlauge erhielt, lieferte einige Male mit Ligroin ausgekocht 1 g Vanillin. Ich erhielt 9 g Isovanillin, also 34% der Theorie.

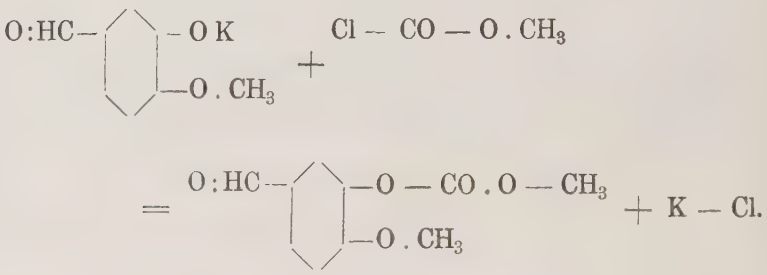
5. Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester auf das Natriumsalz des Isovanillins.



Wie aus Versuch Seite 76 folgt geht die Einwirkung von Chlorkohlensäuremethylester in alkoholischer Lösung auf die Alkaliverbindung des Vanillins sehr leicht und glatt vonstatten. Nachdem ein Versuch die genannte Reaktion mit Isovanillin in Methylalkohol vorzunehmen fehlgeschlagen war, so musste ich einen anderen Weg einschlagen.

Die zweite Arbeitsmethode bestand darin, dass ich 3 g Isovanillin in ca. 250 ccm absolutem Aether unter Erwärmen auf dem Wasserbade löste, dann eine Lösung von 0,4 g Natrium in 40 ccm Methylalkohol langsam zutropfen liess. Die sich abscheidende, gelblichgrüne, feinverteilte Masse wurde rasch abgesaugt, mit wenig absolutem Aether nachgewaschen und noch ätherfeucht in einen Rundkolben gebracht, mit ca. 150 ccm trocknem Benzol aufgeschlemmt und 2 g Chlorkohlensäuremethylester tropfenweise durch den aufgesetzten Rückflusskühler zufliessen lassen. Dann kochte ich 2 Stunden, kühlte ab, wusch die hellgelbe Lösung 4 Mal mit je 3 ccm Eiswasser, wobei sich wenig Harze abschieden, trocknete die Lösung nun

über Chlorcalcium, filtrierte und dampfte das Benzol am Wasserbade ab. Beim Erkalten krystallisiert eine weisse Substanz, die auf Ton gestrichen wurde. Ausbeute 3,4 g d. s. 96 Prozent. Der Körper ist alkaliunlöslich. Er wurde aus ca. 300 ccm kochendem Wasser umkrystallisiert, worin er sehr schwer löslich ist, aber in grossen, seidenglänzenden, weissen Spiessen wieder auskrystallisiert. Er zeigte den Schmelzpunkt 118 °.



0,2160 g Substanz gab: 0,4503 g CO_2 und 0,0845 g H_2O.

Berechnet für: $C_{10}H_{10}O_5$	Gefunden:
C = 57,14 %	56,86 %
H = 4,76 %	4,39 %.

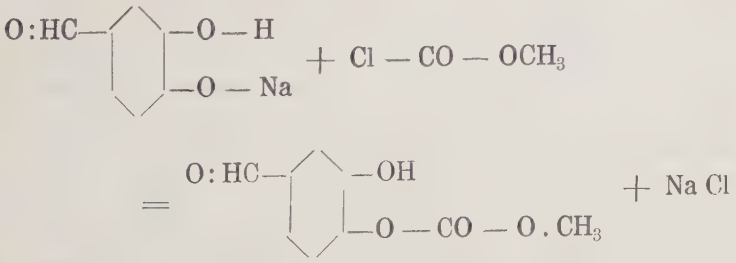
Der so durch Synthese erhaltene Körper ist also identisch mit dem aus Carbonat und Methylalkohol und darauffolgende Methylierung mit Natriumcarbonat und Dimethylsulfat gewonnenen Körper. Dies darf man sowohl aus den Analysen, denselben Schmelzpunkten, die auch bei einer Mischprobe konstant blieben, sowie annähernd den gleichen Schmelzpunktsdepressionen mit Isovanillin annehmen.

Der Kohlensäuremethylester aus Protocatechualdehydcarbonat dargestellt, gab mit der gleichen Menge Isovanillin gemischt, eine Schmelzpunktsdepression auf 97 °, der Ester aus Isovanillin eine Depression auf 98 °.

6. Darstellung des Parakohlensäuremethylesters vom Protocatechualdehyd.

Zum Vergleich mit dem Metakohlensäuremethylester aus Protocatechualdehydcarbonat und Methylalkohol gewonnen, stellte ich nach der Vorschrift von Gilliard, P. Monnet und Cartier in Lyon[1]) auch den Parakohlensäureester des Protocatechualdehydes her.

1,38 g Natrium löste ich in 1,92 g Methylalkohol, fügte diese Lösung zu einer solchen von 5 g Protocatechualdehyd in 20 ccm Methylalkohol, liess 5 Stunden stehen, verdampfte im Vacuum bei 70–80° und suspendierte die zurückbleibende, grünschwarze Krystallmasse in 5,78 g Chloroform. Sodann fügte ich vorsichtig tropfenweise 3,3 g Chlorkohlensäuremethylester hinzu. Da sich die Flüssigkeit stark erwärmte, kühlte ich ab. Nach sechsstündigem Stehen filtrierte ich und zog den Rückstand mit 14 g kaltem Chloroform aus, wobei Chlornatrium und etwas Protocatechualdehyd zurückbleiben. Aus den vereinigten Filtraten destillierte ich das Chloroform ab und krystrallisierte den Rückstand aus Alkohol um. Ein in der Mutterlauge bleibender Körper wurde nicht isoliert, während der andere in kaltem Alkohol schwer lösliche Körper in warzenförmigen Aggregaten (Nadeln) ausschoss. Noch 2 Mal aus Alkohol krystallisiert schmolz die Substanz bei 99°. Beim Vergleiche zeigte sich, dass der p-Kohlensäuremethylester in Alkohol viel schwerer löslich ist und leichter krystallisiert wie der m-Kohlensäuremethylester.



[1]) Frdl. IV, 1286. D. R. P. 93 178.

Der p-Ester ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Essigester, Chloroform, schwer in Ligroin und Petroläther.

7. Verhalten des Brenzkatechincarbonates gegen Phosphorpentachlorid.

Nachdem Delange fand, dass Phosphorpentachlorid den cyclischen Kohlensäureester des Protocatechualdehyds wieder in Dichlorpiperonal zurückverwandelt, untersuchte ich auch die Einwirkung des Phosphorpentachlorides auf Brenzkatechincarbonat.

5 g Brenzkatechincarbonat[1]) mischte ich mit 11,7 g pulverisiertem Phosphorpentachlorid. Bei gewöhnlicher Temperatur trat keine Veränderung ein, ebenso erfolgte weder bei Wasserbadtemperatur noch beim Erwärmen im Paraffinbade auf 130° zum Schmelzen eine Einwirkung. Nachdem sich die Masse abgekühlt hatte versetzte ich mit Tetrachlorkohlenstoff, filtrierte und krystallisierte den erhaltenen Körper nochmals aus heissem Benzol um. Das angewendete Brenzkatechincarbonat wurde quantitativ zurückgewonnen und zeigte den Schmelzpunkt 118°.

8. Acetalisierungsversuche an Oxybenzaldehyden.

Schon beim Versuche Protocatechualdehyd mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff zu acetalisieren bemerkte ich intensive Rotfärbung. Ich habe indessen eine ganze Reihe von Aldehyden untersucht, die mit Alkoholen und Chlorwasserstoff Rotfärbungen gaben, andere wieder nicht. Ebenso wurden verschiedene Lösungsmittel angewendet. Sobald letztere Spuren von Alkoholen enthielten, trat mehr oder weniger Färbung ein. Man muss den Schluss ziehen, dass ein Körper sowohl Phenol- als auch Aldehydgruppen enthalten muss um mit Alkoholen und Chlorwasserstoff gefärbte Acetalisierungsprodukte zu geben.

[1]) Einhorn Annal. **300.** 45. [1871].

δ) Farbenreaktionen des Protocatechualdehyds mit Alkoholen beim Einleiten von Chlorwasserstoff.

	im auffallenden Lichte:	im durchf. L.
Methylalkohol	tief stahlblau	— scharlach
Aethylalkohol	rotviolett	— scharlach
Propylalkohol	lila	— scharlach
Amylalkohol	dunkellila	— scharlach
Benzylalkohol	olivgrün	— rot
Glycerin	olivgrün	— rötlich
Wasser, dann Sättigen mit Chlorwasserstoff	erst gelb, dann gelb mit beginnendem rötlichen Stich.	

Mit konzentrierter Schwefelsäure entstehen analoge doch im Farbenton etwas modifizierte Färbungen.

Beim Stehen an der Luft dunkeln sämtliche Farben.

β) Derivate des Protocatechualdehydes.

Protocatechualdehydcarbonat-m-methylkohlensäureester	wurde nach längerer Zeit weinrot
cyclischer Kohlensäureester	violettrot
Vanillin	violettblau
Isovanillin	blaurot

Acetobrenzatechin	erst gelb, dann kirschrot.

γ) Verhalten des Protocatechualdehyds gegen andere Lösungsmittel beim Durchleiten eines kräftigen Chlorwasserstoffstromes.

Aceton	wird gelb, später rot.
Essigester [alkoholfrei]	keine ausgesprochene Färbung
Eisessig	schwach grünlich
Benzol	keine Färbung

δ) Reaktionen von anderen Oxybenzaldehyden und deren Derivaten.

Salicylaldehyd	fuchsinrot
p-Oxybenzaldehyd	weinrot, mit Wasser grünlich
m-Oxybenzaldehyd	keine ausgesprochene Färbung allmählich bläuliche Fluorescenz
Anisaldehyd	carmoisinrot

Alle diese Färbungen ändern sich beim Eingiessen der Lösungen in Wasser, indem grüne bis gelbliche Färbung des Wassers zurückbleibt. Im Falle des p-Oxybenzaldehyds wurde versucht die im Methylalkohol gelöste Salzsäure durch Schütteln mit geglühtem Kaliumcarbonat der Lösung zu entziehen um die Mitwirkung des Wassers zu vermeiden. Dabei verschwand die fuchsinrote Farbe allmählich und es blieb eine grünliche Lösung zurück, bie aber alsbald anscheinend unter Bildung eines Alkalisalzes in eine tief orangerote Lösung überging. [p-Oxybenzaldehyd bleibt farblos mit Kaliumcarbonatlösung.]

Im Anschlusse an die obigen Reaktionen untersuchte ich auch noch das Verhalten von Benzaldehyd und Brenzkatechin gegen Methylalkohol und Chlorwasserstoff, um zu ermitteln, ob die Aldehyd- oder Phenolgruppe oder beide zusammen die Färbungen mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff bedingen, ferner das Verhalten des Protocatechualdehyds gegen diverse Basen.

Benzaldehyd	wird gelblich
Brenzkatechin	zeigte Nichtfärbung.

Verhalten einer Lösung von Protocatechualdehyd gegen Basen.

Kaliumhydrosulfid	blassgrün, fast farblos [entwickelt Schwefelwasserstoff und wird dann gelb.]
Kalium- u. Natriumhydroxyd	kräftig orangegelb
Baryumhydroxyd	goldgelbe, krystallinische Fällung

Ammoniumhydroxyd	blassgelb
Wässeriges Pyridin	farblos.

NB. Diese Färbungen treten auch in alkoholischer Lösung auf. Mit Pyridin fällt aus ätherischer Lösung nichts aus, doch entsteht beim Mischen ohne Lösungsmittel eine ölige, farblose, auch in Wasser ziemlich schwerlösliche, lockere Verbindung.

Protocatechualdehyd verhält sich in dieser Hinsicht genau wie Brenzkatechin.

9. Reduktionsversuche der Alkalisalze des Protocatechualdehyds und der Kaffeesäure.

1. Protocatechualdehyd in Kalilauge gelöst, behält beim Kochen mit Zinkstaub die Gelbfärbung bei.

2. Ebenso tritt die Gelbfärbung nach dem Kochen mit Stannochlorid und Kaliumhydroxyd noch auf.

3. Auch beim Kochen mit Ammoniak und Zinkstaub bleibt die Gelbfärbung erhalten.

4. Selbst bei andauerndem Kochen der Lösung von Protocatechualdehyd in Kaliumhydroxyd mit Aluminiumpulver tritt keine Reduktion und keine Entfärbung ein.

5. Das stärkste Reduktionsmittel der organischen Chemie: metallisches Natrium mit Alkohol vermag das Kaliumsalz des Protocatechualdehyds nicht zu entfärben, selbst bei gelindem Kochen nicht. Erst bei anhaltendem Kochen wird die Gelbfärbung schwächer.

6. Kaffeesäure wird in alkalischer Lösung beim Kochen mit Aluminium auch nicht entfärbt. Beim Ansäuern tritt Gelbfärbung, auf Zusatz von Alkali Braunfärbung ein.

D. Leitfähigkeitsmessungen am Brenzkatechin, Protocatechualdehyd und Paraoxybenzaldehyd.

Die Leitfähigkeit der meisten wichtigeren Phenole ist bereits von Bader[1]) im Laboratorium von Ostwald,

[1]) Zeitschrift f. phys. Chemie VI; 294 [1890].

später von Hantzsch[2]) bestimmt worden. Beide Autoren bemerken, dass die Messungen mit grossen Schwierigkeiten verknüpft sind, einerseits wegen der Empfindlichkeit der Phenole gegen Oxydationswirkungen, andererseits wegen der geringen Leitfähigkeit, die diese Substanzen gegenüber anderen Elektrolyten zeigen.

Von den mich interessierenden Körpern hat Bader die Leitfähigkeit des Brenzkatechins bestimmt. Er findet den Wert: 0,13 bei 16,4 facher Verdünnung. Der Wert stimmt ziemlich genau überein mit denen des Phenols und Resorcins. Für Phenol wurde bei 25 facher Verdünnung der Wert 0,14 gefunden, für Resorcin 0,16 bei 17,04 facher Verdünnung, und für Hydrochinon 0,15 bei 11,6 facher Verdünnung. Hantzsch, der diese Werte nachprüfte, hat für Phenol, Resorcin und andere Präparate ähnliche Werte gefunden, die aber weniger stark ansteigen. Er hat indessen das Brenzkatechin nicht nachgeprüft, vermutlich aus dem Grunde, weil das Brenzkatechin gegenüber den anderen Mono- und Diphenolen sich durch eine hervorragende Empfindlichkeit auszeichnet.

Infolgedessen hat es erst längerer Vorstudien bedurft, ehe ich beim Brenzkatechin zufriedenstellende Werte erhalten konnte. Hantzsch sieht einen Hauptgrund für die Schwierigkeit der Messungen darin, dass die Phenole schon durch Spuren von Alkali, die den Elektroden anhaften, verändert werden. Ich fand, dass vor allen Dingen auch darauf geachtet werden muss, dass Spuren von Alkali von der Darstellungs- und Reinigungsmethode her nicht an die Präparate gelangen. So konstatierte ich, dass selbst reinstes, thiophenfreies Benzol, wenn es über Natriumdraht getrocknet wird, stets kleine Spuren von Alkali enthält. Es ist deshalb erforderlich, dass man zum Umkrystallisieren der Präparate ein alkalifreies Benzol verwendet. Ich habe das Benzol dadurch von dem Alkali befreit, dass ich es in einem Claisen-Kolben, der in seinem Arme einen ausgedämpften

---

[2]) Berichte der deutsch. Chem. Ges. XXXII 3066 [1899].

Pfropfen Glaswolle enthielt, destillierte. Für die Destillation und Krystallisation wurde natürlich strengstens darauf geachtet, dass sämtliche Glasgefässe frei von Alkali waren und nur solche Gefässe wurden verwendet, die auch nach längerem Kochen mit Leitwasser, keine Reaktion auf Alkali mit Phenolphtaleïn anzeigten.

Zur Verwendung kam ein schönes Präparat Brenzkatechin, welches der Grube Messel bei Darmstadt entstammte. Zur Vorbereitung für die Leitfähigkeit wurde dieses Präparat nur ein Mal im Vacuum destilliert, wobei es konstant [nach Anschütz und Reitter] bei 12 mm Druck und 122° siedete. Das blendend weisse Präparat wurde dann noch ein Mal aus nach obiger Methode gereinigtem Benzol umkrystallisiert. Aus einem derartigen Brenzkatechin dargestellte Normallösungen bleiben in einem alkalifreien Gefäss tagelang, auch am Sonnenlichte hell wie Wasser, während Lösungen, die aus gewöhnlichem Benzol krystallisiert wurden, sehr bald gelblich erschienen. Den reinen Protocatechualdehyd stellte ich aus dem cyclischen Kohlensäureester desselben durch Verseifung mit Leitfähigkeitswasser und anschliessendes zweimaliges Umkrystallisieren aus Leitfähigkeitswasser dar. Um die letzten Spuren Kohlendioxyd zu vertreiben, leitete ich etwa bei ca 50° [20 Minuten] nach der Angabe von Nernst, der auf diese Weise Leitfähigkeitswasser reinigt, auch einen kohlensäurefreien, trocknen Luftstrom durch die Lösung. Den käuflich reinsten Paraoxybenzaldehyd kystallisierte ich ebenfalls zwei Mal aus Leitfähigkeitswasser um.

Eine weitere Schwierigkeit zeigte sich beim Brenzkatechin in der Empfindlichkeit der Lösungen gegen aktiviertes Platinmoor, mit dem die Elektroden bekanntlich überzogen werden, zur Vermeidung der Polarisation.[1])

---

[1]) Ich habe vorsätzlich nicht mit blanken Elektroden gearbeitet, um die gleichen Versuchsbedingungen wie Hantzsch und Bader zu haben. Auch kann man, wenn die nötige Vorsicht angewendet wird, sehr wohl Platinmoorelektroden benützen.

Dass hier den Elektroden anhaftendes Alkali die Leitfähigkeit verändert, wie Hantzsch meint, scheint mir nicht der Fall zu sein; denn wenn man die Elektroden 1—2 Stunden lang mit bestem Leitfähigkeitswasser auskocht und hängt sie dann in die Lösung hinein, so findet keine Veränderung der letzteren statt, wohl aber ist dies der Fall, wenn auch nur wenige Sekunden lang die Elektroden durch den Strom aktiviert worden sind. Es macht sich dann die Veränderung der Elektroden sofort durch eine dunkelgelbe Färbung und eine konstant steigende Leitfähigkeit bemerkbar. Die gelbe Färbung tritt auch dann ein, wenn man Elektroden, die vorher durch den Strom aktiviert waren, in eine frische Lösung einhängt, ohne Strom durchzuschicken, während sie nach erneutem Auskochen wieder vollständig verschwindet. Wenn die Elektroden also Alkali enthielten, so müsste in jedem Falle eine Gelbfärbung auftreten.

Diese Beobachtungen veranlassten mich die Messungen in etwas anderer Weise vorzunehmen, als es üblich ist. Vor allen Dingen war es wichtig, dass die Elektroden nur eine möglichst kurze Zeit sich in der Flüssigkeit befinden, und dass zugleich dann die Widerstandsmessungen möglichst rasch bestimmt werden. Ich habe deshalb die Flüssigkeit nicht mit darin befindlichen Elektroden auf konstante Temperatur gebracht, sondern Elektroden und Flüssigkeit von einander getrennt erwärmt. Ferner wurde noch zur Bestimmung der Temperatur ein Vergleichsgefäss mit reinem Wasser in den Thermostaten gehängt, so dass sich also drei Gefässe von gleichen Dimensionen darin fanden: erstens das Gefäss mit der zu messenden Normallösung, zweitens zwei Gefässe mit Leitfähigkeitswasser, in deren einem sich der Elektrodenapparat befand, während im anderen abgelesen wurde, wann die konstante Temperatur eingetreten war. Natürlich enthielten alle drei Gefässe stets ein gleiches Volumen Flüssigkeit, immer 20 ccm. Gewöhnlich war schon nach fünf Minuten Temperaturkonstanz eingetreten. Der Sicherheit wegen wurde aber

immer 10 Minuten bis zur Messung gewartet. Die Bestimmung der Leitfähigkeit zeigte dann auch, dass wenn dieselbe unter einiger Vorsicht gemacht wurde, nachträglich kein weiteres Steigen stattfand, dass also Temperaturkonstanz vorhanden war. Ein kleiner Fehler bei der Messung entsteht immerhin dadurch, dass sich die Elektroden vorher in reinem Wasser befinden, während sie später in die Lösung gebracht werden, womit natürlich eine kleine Verdünnung der letzteren verknüpft ist. Dieser Fehler ist indessen zweifellos verschwindend klein im Vergleich zu dem, der sich ergibt, wenn man die Elektroden im Gefäss lässt und dadurch zur Bildung stark leitender Stoffe Anlass gibt. Um den letzteren Fehler auch bei der Verdünnung der Lösungen zu vermeiden, zog ich vor, jedes Mal neu hergestellte Lösungen auf die oben angegebene Weise zu messen, anstatt, wie es üblich ist, die Verdünnung dadurch zu bewirken, dass man von dem Volumen die Hälfte entnimmt und durch ein gleiches Volumen Wasser ersetzt. Ausserdem habe ich es für zweckmässig gefunden, aus den eben genannten Gründen, die im ersten Moment nach Stromschluss sich ergebende Leitfähigkeit als die richtige anzusehen und nicht zu warten bis eine scheinbare Konstanz, die in diesem Falle natürlich nur trügerisch sein kann, eintritt. Der Beweis dafür, dass dieses Verfahren richtig ist, geht daraus hervor, dass wenn sich auch nach einigen Sekunden eine grössere Leitfähigkeit zeigt, man den Anfangswert wieder erhält, sobald die Elektroden mit anderen Teilen der Flüssigkeit durch Bewegung in Berührung gebracht werden.

Hantzsch[1]) und Bader[2]) haben ferner wohl kein Leitfähigkeitswasser von bester Qualität zu ihren Messungen benützt, da Hantzsch[3]) erst viel später die Darstellung von sehr gutem Leitfähigkeitswasser [$0{,}6 \times 10^{-6}$] be-

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie VI. 294 [1890].
[2]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. XXXII 3066 [1899].
[3]) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. XXXV 215 [1902].

schreibt. Nach der Vorschrift von Hantzsch konnte ich ein Wasser von der Leitfähigkeit $8{,}7 \times 10^{-7}$ erzielen und ich habe so selbst für Brenzkatechin wesentlich kleinere Werte erhalten, als Bader und Hantzsch sowohl beim Phenol, als auch bei den übrigen Diphenolen festgestellt haben.

Wenn man berücksichtigt, dass Lackmustinktur durch Phenol und Brenzkatechin in kaum von einander unterscheidbarer Weise und in beiden Fällen nur unmerklich gerötet werden, dagegen durch Protocatechualdehyd, welcher etwa acht Mal besser leitet, hellrot wird, wie durch starke Säuren, so scheinen mir die Werte von Hantzsch und Bader doch etwas zu hoch zu sein, da die von diesen gefundenen Werte mindestens vier Mal grösser sind, als die von mir beim Brenzkatechin festgestellten.

Mein Leitfähigkeitswasser hatte bei 25° einen Widerstand von 93180 Ω. Die Leitfähigkeit betrug: $8{,}7 \times 10^{-7}$.

Zur Bestimmung der Capacität des Elektrodengefässes verwendete ich $\frac{1}{50}$ normal Chlorkaliumlösung bei 25°.

$$K_{25} = 0{,}002768.$$

Eingeschaltet Ω:	a:	Berechnet Ω:	Mittelwert:
30	505	29,40	29,38 Ω
40	576,8	29,35	
26	469,8	29,34	

$$C = K \,.\, W = 0{,}002768 \,.\, 29{,}38\ \Omega = 0{,}0813.$$

Also ist die Kapacität des Gefässes = 0,081.

α) Brenzkatechin:

6,875 g Brenzkatechin löste ich zu 500 ccm mit Leitfähigkeitswasser auf, oder 13,75 g zu 1000 ccm. Demnach hatte ich 8fache Verdünnung.

V	a	Eingesch.:	Berech.:	Mittel:	Mol. Leitfkt. n:
8	385	20 000 Ω	31 950 Ω	31 700 Ω	0,02
	410	22 000 „	31 650 „		
	442	25 000 „	31 570 „		

V	a	Eingesch.:	Berech.:	Mittel:	Mol. Leitfkt. n:
16	382	30 000 Ω	48 500 Ω	46 933 Ω	0,027
	407	32 000 „	46 600 „		
	404	31 000 „	45 700 „		
32	356	32 000 Ω	57 880 Ω	56 727 Ω	0,045
	355	31 000 „	56 300 „		
	350	30 000 „	56 000 „		

β) Protocatechualdehyd:

8,625 g Protocatechualdehyd waren in 1000 ccm Flüssigkeit enthalten.

V	a	Eingesch.:	Berech.:	Mittel:	Mol. Leitfkt. n:
8	445	3 000 Ω	3 742 Ω	3 754 Ω	0,17
	399	2 500 „	3 765 „		
	615	6 000 „	3 756 „		
16	366	3 000 Ω	5 196 Ω	5 144 Ω	0,25
	605	8 000 „	5 223 „		
	666	10 000 „	5 015 „		
32	590	10 000 Ω	6 949 Ω	6 871 Ω	0,38
	553	8 500 „	6 870 „		
	269	2 500 „	6 793 „		
64	601	14 000 Ω	9 294 Ω	9 214 Ω	0,56
	635	16 000 „	9 196 „		
	396	6 000 „	9 152 „		
128	320	6 000 Ω	12 750 Ω	12 693 Ω	0,82
	382	8 000 „	12 942 „		
	562	16 000 „	12 470 „		
	588	18 000 „	17 612 „		

γ) Paraoxybenzaldehyd:

Die Verdünnung von V = 8 konnte wegen der geringen Löslichkeit des Aldehyds nicht untersucht werden.

V	a	Eingesch.:	Berech.:	Mittelwert:	Mol. Leitft.	n:
16	672	10 000 Ω	4880 Ω	4902 Ω		0,27.
	336	2 500 „	4940 „			
	635	8 500 „	4885 „			
32	566	12 000 Ω	9201 Ω	9078 Ω		0,29.
	354	5 000 „	9124 „			
	440	7 000 „	8909 „			
64	357	7 000 Ω	12 608 Ω	12 360 Ω		0,42.
	443	10 000 „	12 573 „			
	602	18 000 „	11 900 „			
128	350	9 000 Ω	16 714 Ω	16 459 Ω		0,63.
	412	12 000 „	17 126 „			
	607	24 000 „	15 538 „			

Wie man also sieht, sind die Werte von Brenzkatechin um 8,5; 8,3 und 7,6; im Mittel um 8,1 kleiner als diejenigen von Protocatechualdehyd; und um 9; 6; also im Mittel um 7,5 kleiner als die des Paraoxybenzaldehyds. In Wirklichkeit dürfte der Wert höher liegen, da wahrscheinlich der Wert n für V = 32 mit 0,045 zu hoch ist.

Das Verhältnis der Leitfähigkeit von Protocatechualdehyd zur der des Paraoxybenzaldehyds ist anfangs < 1, später > 1, was wohl mit der grösseren Empfindlichkeit des Protocatechualdehyds in Zusammenhang steht; die Werte für Paraoxybenzaldehyd zeigen einen besseren Anstieg, auch bei grossem Werte für V.

Die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung und die Konstante habe ich nicht bestimmt, da wegen der Empfindlichkeit der Substanzen die Zahlen keinen Anspruch auf Genauigkeit machen können.

Lebenslauf.

Ich, Konrad Schübel, katholischer Konfession, wurde am 27. Juni 1885 zu Stadtsteinach geboren als Sohn des Brauereibesitzers Wilhelm Schübel und seiner Frau Anna, geborene Fiessenig. Von meinem sechsten Lebensjahre ab besuchte ich vier Jahre die dortige Volksschule und trat 1895 im September an die Kgl. Realschule Kulmbach über. Nach bestandener Absolutorialprüfung an dieser Anstalt im Jahre 1901 wurde ich Schüler der chemisch-technischen Abteilung an der Kgl. Industrieschule zu Nürnberg. Im Juli 1903 erlangte ich das Absolutorium einer bayerischen Industrieschule und damit die Berechtigung zum Übertritt an die Hochschule. Vom Wintersemester 1903/04 bis März 1908 widmete ich mich dem Studium der Chemie und der Naturwissenschaften an der Universität Würzburg. Während dieser Zeit legte ich das chemische Verbandsexamen und das Promotionsvorexamen für Immature ab. Da aber die Promotion noch immer mit grossen Schwierigkeiten verknüpft war, musste ich mich entschliessen, das Absolutorium einer neunklassigen Studienanstalt nachzumachen. Während des Sommersemesters 1908 unterbrach ich meine Studien an der Universität und bereitete mich für die Maturitätsprüfung vor. Am 3. Juli 1908 bestand ich die Reifeprüfung an der Kgl. Kreisoberrealschule zu Nürnberg. Im Oktober desselben Jahres unterzog ich mich in München mit Erfolg der Lehramtsprüfung für Chemie. Die vorliegende, wissenschaftliche Arbeit führte ich vom Oktober 1906 bis März 1908 und dann noch während der

Monate Juli, August und November des gleichen Jahres im chemischen Institut der Universität Würzburg aus.

Während meiner Hochschulstudien waren folgende Herren Dozenten meine Lehrer: Beckenkamp, Boveri, Harms, Kraus, Manchot, Medicus, Pauly, Reitzenstein, Schell, Tafel und Wien.

Für alle meine Lehrer empfinde ich herzlichen und aufrichtigen Dank; besonderen Dank möchte ich Herrn Privatdozent Dr. Hermann Pauly aussprechen, unter dessen Anleitung ich meine wissenschaftliche Arbeit ausführte.

Die mündliche Prüfung fand am 5. März 1909 statt.